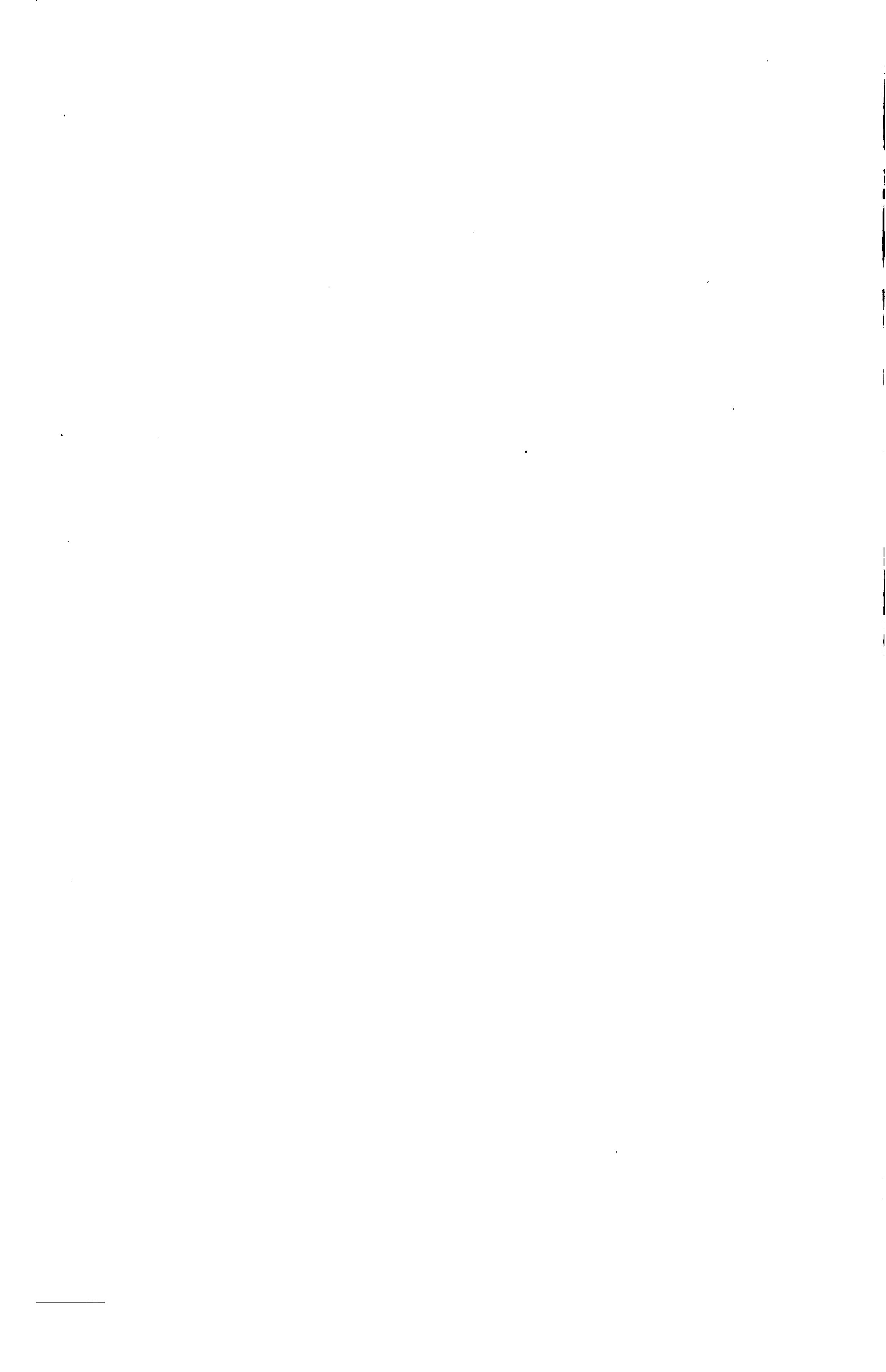






# Jahrbuch
der
# Radioaktivität und Elektronik



Unter Mitarbeit
von

**S. A. Arrhenius** (Stockholm), **P.** und Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Montreal), **F. Soddy** (London), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung
von

**H. Becquerel** in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben
von

Johannes Stark
in Göttingen.

Erster Band — 1. Heft

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1904

# Inhalt.

## Originalabhandlungen.



## Berichte.



## Literatur der Elektronik.



**Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik erscheint in Heften, die einzeln nicht käuflich sind. 4 Hefte bilden einen Band. Preis für den Band 12—16 Mark.**

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion Privatdozent Dr. J. Stark in Göttingen, zu senden. Zur Erleichterung der Berichterstattung wird um die Zusendung einschlägiger Sonderabdrücke gebeten.

# Jahrbuch

der

# Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

**S. A. Arrhenius** (Stockholm), **P.** und Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Montreal), **F. Soddy** (London), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

**H. Becquerel** in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

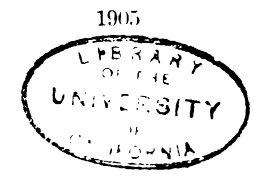
in Göttingen.

## Erster Band

1904

Mit 21 Figuren im Text

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1905



Druck von August Pries in Leipzig.

# Inhaltsverzeichnis.

## Originalabhandlungen.



## Berichte.

**Literatur der Elektronik.**

Im Verlage von **S. Hirzel** in **Leipzig** beginnt soeben zu erscheinen:

# Jahrbuch

der

# Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

**S. A. Arrhenius** (Stockholm), **P.** und Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Montreal), **F. Soddy** (London), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

**H. Becquerel** in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

**Johannes Stark**

in Göttingen.

## Erster Band

1. Heft

Die Ausgabe erfolgt in Heften, die einzeln nicht käuflich sind.

4 Hefte bilden einen Band.

Preis für den Band 12—16 Mark.

---

Die experimentellen und theoretischen Untersuchungen am Atom der Elektrizität, dem Elektron, haben in den letzten Jahren eine neue Epoche der naturwissenschaftlichen Forschung eingeleitet. Neue große Arbeitsgebiete haben sich der Physik und Chemie erschlossen, wurzelnd in der Erfahrung entwickeln sich neue Theorien.

Vorbereitet durch die Untersuchung der elektrolytischen Dissoziation, hat die Physik mit Erfolg die Erforschung der Ionen in Gasen und Metallen aufgenommen; die Erfahrung über die Eigenschaften des isolierten

negativen Elektrons ist bereits eine reiche. An das Studium des freien Elektrons schließt sich die Untersuchung seiner Abspaltung von dem chemischen Atom und die Untersuchung des Anteils der Elektrizität an dem Aufbau der chemischen Elemente. Zur Erforschung der Struktur der chemischen Atome rückt die Physik in zwei Richtungen vor; sie studiert die Anteilnahme der Elektrizität an den radioaktiven Umwandlungen chemischer Stoffe und sucht in der Spektralanalyse aus dem Bau der Spektren eine Einsicht zu erhalten in die Bewegung und Anordnung der Elektronen eines chemischen Atoms. In dem Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht und der Lichtemission, also zwischen einer auf die Schwerkraft bezogenen Größe und einer elektromagnetischen Erscheinung, eröffnet sich die Aussicht, auch das Problem der Gravitation auf elektrischer Grundlage zu lösen.

Der Chemie trat die Elektrizität schon vor längerer Zeit in der Anteilnahme der elektrolytischen Ionen an chemischen Reaktionen entgegen; durch die zahlreichen chemischen Wirkungen der elektrischen Vorgänge in Gasen, so durch die elektrische Ozonisierung des Sauerstoffes und die chemischen Wirkungen der elektrischen Strahlen wird ihr Interesse an der Elektronik erhöht. In ihren Prinzipien wird sie berührt durch das Vordringen der Physik in das Innere ihrer Atome. Unter dem Gesichtspunkt der Anteilnahme von Elektronen an dem Aufbau der chemischen Atome gewinnt der Parallelismus zwischen der Valenzzahl und der Ladung der Atome im jonisierten Zustande neue Bedeutung; es wird die Vermutung nahe gelegt, daß die ausgezeichneten Stellen an den chemischen Atomen, welche für das Zustandekommen einer chemischen Verbindung maßgebend sind, durch die Gegenwart oder die besondere Anordnung von Elektronen bedingt werden. Diese Vermutung wird verstärkt durch die Übereinstimmung der Gruppierung der Elemente nach chemischer mit der Gruppierung nach spektralanalytischer Verwandtschaft; die Lagerung der elektrisch geladenen lichtstrahlenden Teile eines Atoms scheint dieselbe zu sein, wie die Lagerung der Träger der chemisch wirksamen Kräfte des Atoms.

In der Untersuchung der Kraftwirkungen der Elektronen und der Struktur des chemischen Atoms begegnen sich Physik und Chemie. Die Wichtigkeit der Aufgabe und der experimentelle Erfolg der neuen theoretischen Anschauungen hat in beiden Wissenschaften die Forschung zu gesteigerter Tätigkeit veranlaßt. Es tritt das Streben hervor, die speziellen Untersuchungen unter allgemeine Gesichtspunkte zu rücken und sie an verwandte Arbeiten anzuschließen; Physiker und Chemiker müssen in vielen Problemen von einander lernen und sich gegenseitig unterstützen. So stellt sich bei dem Forscher das Bedürfnis ein, die Fortschritte in der Elektronik und Radioaktivität überschauen und dadurch Förderung und Anregung gewinnen zu können. Auch außerhalb des Kreises der Fachleute ist das Bedürfnis vorhanden, die Entwicklung der Forschung auf den neuen Gebieten verfolgen zu können.

Dieses Bedürfnis kann kaum mehr durch die Lektüre der Einzelabhandlungen befriedigt werden; denn diese sind in den verschiedensten Zeitschriften zerstreut und ihre Zahl ist selbst in Spezialfragen so groß geworden, daß schon der Fachmann viel Zeit und Mühe mit ihrer Lektüre verliert. Bieten die Originalarbeiten zuviel, so bieten die Einzelreferate jenem Bedürfnis zu wenig; ihre Zersplitterung und Kürze macht es dem Nichtspezialisten schwer, die positiven Resultate der Forschung zu erkennen und mit einander zu verknüpfen.

Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik will nun den Versuch machen, jenes Bedürfnis nach Übersicht zu befriedigen. Seine Hauptaufgabe sollen Sammelberichte über Reihen zusammengehöriger Arbeiten sein; sie sollen eine sachliche dem Physiker und Chemiker verständliche Darstellung der wesentlichen Resultate geben, wenn die Forschung über ein Problem zu einem gewissen Abschluß gediehen ist. Neben diesen Sammelberichten wird Originalmitteilungen Raum geboten werden, welche in einer weniger strengen Form als in Fachschriften prinzipielle Fragen der Radioaktivität und Elektronik behandeln oder durch ihren speziellen Inhalt weiteren Kreisen Interesse bieten. An dritter Stelle wird das Jahrbuch einen möglichst vollständigen Literaturnachweis für seine Gebiete bringen. Es wird in vierteljährlichen Heften zu je 6—7 Bogen Großoktav erscheinen; 4 Hefte werden einen Jahresband bilden.

Mai 1904

**Die Verlagsbuchhandlung.** **Der Herausgeber.**

---

## Inhalt des ersten Heftes:

Bei der Buchhandlung von

bestelle ich aus dem Verlag von S. Hirzel in Leipzig, Königsstrasse 2

1 **Jahrbuch der Radioaktivität.** Erster Band. Heft 1 und ff.

(Preis für den vollständigen Band 16 Mark)

*Name:*

# Gesetz und Konstanten der radioaktiven Umwandlung.

Von **J. Stark.**

Inhalt: § 1. Definitionen. § 2. Gesetz der radioaktiven Umwandlung, einfache Aktivität. § 3. Mehrfache Aktivität. § 4. Konstante Aktivität. § 5. Bedeutung und Bestimmung der Wandlungskonstante. § 6. Frage nach der Giltigkeit des Massengesetzes. § 7. Wärmetönung der radioaktiven Umwandlung.

§ 1. **Definitionen.** — Nach den experimentellen Untersuchungen von Rutherford und Soddy ist die Energieabgabe durch radioaktive Substanzen, sei es in Form von elektrischen Strahlen, sei es in Form von Wärme, die Folge einer materiellen Umlagerung. Die bis jetzt beobachteten Erscheinungen an radioaktiven Substanzen lassen sich am einfachsten durch die Annahme erklären, daß jene materielle Umlagerung an den Teilen chemischer Atome sich vollzieht. Indem die Teile eines chemischen Atomes von der Art A auseinandertreten und zu einem neuen Atom von der Art B oder zu mehreren neuen Atomen B, C, D . . . zusammentreten, wird potentielle Energie, die sie in bezug aufeinander besitzen, frei in Form von elektrischen Strahlen oder Wärme. Dieser Vorgang, die Umwandlung eines chemischen Atomes in ein Atom anderer Art, sei Radioaktivität genannt. Die Aussendung von elektrischen Strahlen ist gemäß dieser Definition weder ein notwendiges noch ein hinreichendes Merkmal der Radioaktivität; sie kann beispielsweise durch Temperaturerhöhung bewirkt werden, ohne daß chemische Atome sich in dem obigen Sinne umwandeln; es ist andererseits eine solche Umwandlung möglich, ohne daß elektrische Strahlen dabei entstehen.

Als Wandlungsstärke eines radioaktiven Präparates sei definiert die Zahl chemischer Atome einer bestimmten Art, die in der Zeiteinheit aus der Art A in eine neue Art übergehen. Ist $n$ die Zahl der um-

wandlungsfähigen Atome von der Art A, $dn$ ihre Abnahme in dem Zeitelement $dt$, so ist die Wandlungsstärke gleich dem Verhältnis oder Differentialquotienten $\frac{dn}{dt}$.

Die Stärke des elektrischen Stromes messen wir durch seine Wirkungen. So können wir auch eine Wirkung der Radioaktivität benützen, um die Wandlungsstärke zu messen. In den meisten Fällen senden radioaktive Substanzen Strahlen aus, welche in einem Gase elektrisches Leitvermögen oder positive und negative Ionen erzeugen. Die Zahl der in der Zeiteinheit erzeugten Ionen kann man bestimmen, indem man sie durch einen elektrischen Strom an Metallelektroden fortführt; die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden muß hierbei so groß sein, daß eine weitere Steigerung derselben die Stromstärke nicht mehr erhöht, daß man also „Sättigungsstrom" hat. Diese gesättigte Stromstärke heiße Aktivität $J$; sie hängt natürlich ab von den gewählten Versuchsbedingungen; indem wir diese (Volumen, Druck und Art des Gases) konstant lassen, können wir die Aktivitäten verschiedener Substanzen miteinander vergleichen. Insofern die Ionisierung des Gases durch negative ($\beta$) Strahlen oder positive ($\alpha$) Strahlen hervorgebracht wird, können wir von $\alpha$- oder $\beta$-Aktivität sprechen.

Die Aktivität $J$ haben wir proportional der Wandlungsstärke der betrachteten chemischen Atomart zu setzen, $J = -i \cdot \frac{dn}{dt} = \lambda \cdot n$, wo $i$ eine von der Versuchsanordnung und der Strahlenart abhängige Konstante ist. Sind in einem Präparate zwei oder mehrere verschiedene radioaktive Atomarten mit den Wandlungskonstanten $\lambda_1, \lambda_2 \ldots$ enthalten so besitzt das Präparat eine mehrfache Aktivität

$$J = i_1 \cdot \lambda_1 \cdot n_1 + i_2 \cdot \lambda_2 n_2 + \cdots$$

§ 2. **Gesetz der radioaktiven Umwandlung, einfache Aktivität.** — Rutherford und Soddy haben empirisch festgestellt, daß die Wandlungsstärke nicht abhängig ist von der Konzentration der wandlungsfähigen Atome, sondern einfach proportional ist der Gesamtzahl $n$ der wandlungsfähigen Atome. Es ist also $\frac{dn}{dt} = -n \cdot \lambda$; der Proportionalitätsfaktor $\lambda$ heiße Wandlungskonstante.

Wir wollen zunächst den einfachsten Fall der Radioaktivität betrachten. In unserem Präparate seien zur Zeit gleich Null, also im Anfang der Beobachtung $N$ wandlungsfähige Atome nur einer bestimmten Art vorhanden. Falls deren Wandlung radioaktive Atome einer neuen Art ergibt, so sollen diese unmittelbar nach ihrer Entstehung sofort aus

dem Präparat beseitigt werden; es sollen also in dem Präparate immer nur radioaktive Atome einer einzigen Art vorhanden sein.

Die Auflösung der Differentialgleichung $\frac{dn}{dt} = - n \cdot \lambda$, gibt $n = N \cdot e^{-\lambda \cdot t}$, wo $e$ die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Zur Zeit $t = 0$ ist $n = N$, wie oben angenommen wurde; mit wachsender Zeit wird die Zahl der vorhandenen wandlungsfähigen, aber noch nicht umgewandelten Atome immer kleiner, erst rasch, dann immer langsamer. Die Wandlung erfolgt um so schneller, je größer die Wandlungskonstante $\lambda$ ist.

Messen wir wieder die Wandlungsstärke durch die Aktivität $J$ mittels des Sättigungsstromes, so nimmt gemäß der Gleichung

$$J = i \cdot \lambda \cdot N \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

die Aktivität unseres Präparates mit der Zeit ab. Bilden wir von den zwei Seiten unserer Gleichung den natürlichen Logarithmus, so erhalten wir $\log J = \log (i \cdot \lambda \cdot N) - \lambda \cdot t$; betrachten wir $\log J$ als die eine Variable, die Zeit $t$ als die andere und tragen $\log J$ als Ordinate, die Zeit $t$ als Abszisse in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhalten wir eine schief von oben nach unten laufende Gerade. Die Wandlungskonstante ist in dieser graphischen Darstellung gleich dem tang des Winkels, den die Gerade mit der Zeitachse $t$ einschließt.

§ 3. **Mehrfache Aktivität.** — In einem aktiven Präparate können gleichzeitig mehrere radioaktive Umwandlungen statthaben; die durch den Sättigungsstrom gemessene Aktivität $J$ setzt sich dann aus mehreren Gliedern zusammen. Wir sprechen in diesem Falle von einer mehrfachen Aktivität. Die einfachste Art derselben ist folgende.

Es mögen im Anfange, also zur Zeit $t = 0$ nur wandlungsfähige Atome einer Art in der Zahl $N_1$ vorhanden sein; diese mögen die Wandlungskonstante $\lambda_1$ besitzen. Die aus ihnen neu gebildeten Atome seien ebenfalls radioaktiv, ihre Wandlungskonstante sei $\lambda_2$; die aus diesen entstehenden Atome dritter Art seien aber entweder inaktiv oder mögen sofort nach ihrer Bildung aus dem Präparat entfernt werden. Unter diesen Voraussetzungen wird unser Präparat erst nur dank der Umwandlung der Atome erster Art aktiv sein, dann aber werden Atome zweiter Art gebildet und zunächst angesammelt; ihre Menge kann indes einen gewissen Betrag nicht überschreiten, da sie ebenfalls sich umwandeln.

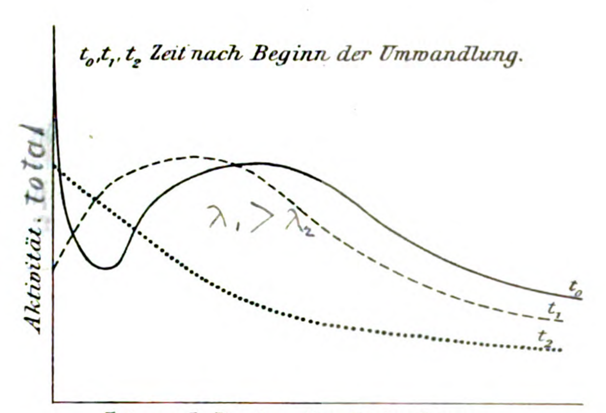
Die Wandlungsstärke der Atome erster Art ist $\frac{dn_1}{dt} = - \lambda_1 \cdot n_1$; nach § 2 ist $n_1 = N_1 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$. Die Wandlungsstärke der Atome zweiter

Art setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Erstens verschwindet in der Zeiteinheit durch Umwandlung in Atome dritter Art die Anzahl $\lambda_2 \cdot n_2$; zweitens entsteht durch Umwandlung von $\lambda_1 \cdot n_1$ Atomen erster Art in der Zeiteinheit die Zahl $\nu_{12} \cdot \lambda_1 \cdot n_1$ von Atomen zweiter Art neu, wobei $\nu_{12}$ angibt, wie viele Atome zweiter aus Atomen erster Art entstehen. Für die Veränderung der Zahl der Atome zweiter Art gilt also

$$\frac{dn_2}{dt} = -\lambda_2 \cdot n_2 + \nu_{12} \cdot n_1 \cdot \lambda_1 = -\lambda_2 \cdot n_2 + \nu_{12} \cdot \lambda_1 \cdot N_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t},$$

Durch Auflösung dieser Differentialgleichung erhält man

$$n_2 = \frac{\lambda_1 \cdot \nu_{12} \cdot N_1 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[e^{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot t} - 1\right] = \frac{\lambda_1 \cdot \nu_{12} \cdot N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}\right].$$




Wie man sieht ist die Zahl $n_2$ in verwickelter Weise abhängig von der Zeit, sie ist erst Null, nimmt zu, erreicht zur Zeit

$$t = \frac{\log \lambda_2 - \log \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

ein Maximum und nimmt dann wieder ab.

Die Aktivität $J$ unseres Präparates setzt sich aus zwei Teilen $J_1 = i_1 \cdot \lambda_1 \cdot n_1$ und $J_2 = i_2 \cdot \lambda_2 \cdot n_2$ zusammen.

Es ist also, wie eine einfache Rechnung ergibt:

$$J = \left[i_1 \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) + i_2 \cdot \lambda_1 \cdot \nu_{12}\right] \frac{\lambda_1 \cdot N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 \cdot t} - \frac{i_2 \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \nu_{12} \cdot N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_2 \cdot t}$$

oder $J = k_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} - k_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$, wo $k_1$ und $k_2$ Konstanten sind.

Nach dieser Gleichung ist die mehrfache Aktivität unseres Präparates eine sehr komplizierte Funktion der Zeit. Im allgemeinsten Falle kann die Aktivität mit der Zeit erst abnehmen und ein Minimum erreichen, dann wieder zunehmen bis zu einem Maximum und darauf wieder abnehmen. Die Zeit für die Umwandlung sei wie bisher von dem Moment ab gerechnet, wo die ersten Atome zweiter Art aus den Atomen erster Art in unserem Präparate gebildet werden, wo also $n_2$ noch gleich Null ist. Beginnt man die Beobachtungen mit der Zeit $t = 0 = t_0$, so erhält man dann die vollständige $J$, $t$-Kurve (Fig. 1); beginnt man zu späteren Zeiten $t_1$, $t_2$ nach Beginn der Bildung von Atomen zweiter Art, so erhält man Stücke der vollständigen Kurve, die immer weiter vom Anfangspunkte entfernt sind.

Wir betrachten noch zwei extreme Fälle der zweifachen Aktivität. Ist erstens $\lambda_1$ groß gegen $\lambda_2$, so besitzt, wie oben angenommen, die vollständige $J$, $t$-Kurve ein Minimum und ein Maximum. Ist zweitens $\lambda_1$ klein gegen $\lambda_2$, so tritt ein Maximum oder Minimum nicht auf, die Aktivität nimmt von $t = 0$ ab ständig ab.

Nach dem Vorstehenden haben Beobachtungen über die zeitliche Abnahme der mehrfachen Aktivität eines Präparates wenig Wert, wenn man nicht die Vorgeschichte des Präparates und seine Zusammensetzung kennt. Man kann aus derartigen Beobachtungen im allgemeinen keine Wandlungskonstante berechnen.

§ 4. **Konstante Aktivität.** — Sind in einem Präparate radioaktive Atome nur einer Art enthalten und verwandeln sich diese in inaktive Atome, so nimmt die Aktivität des Präparates mit der Zeit beständig ab parallel der Abnahme der Zahl der aktiven Atome. Besitzt ein Präparat mehrfache Aktivität, so mag die Aktivität im Anfang mit der Zeit zunehmen, indem die Zahl der neugebildeten aktiven Atome zweiter oder dritter Art zunimmt; von Anfang an aber nimmt die Aktivität der aktiven Atome erster Art oder der primären Atome mit der Zeit ab; und hat die Zahl der sekundären Atome ihr Maximum überschritten, so nimmt auch die ganze Aktivität des Präparates ab.

Die Aktivität eines Präparates kann nur dadurch genau konstant gehalten werden, daß durch Zufuhr von außen die Zahl der primären Atome konstant gehalten wird. Indes können wir die Aktivität eines Präparates auch dann konstant nennen, wenn die Aktivität oder die Zahl der primären Atome in der Zeit eines Jahres noch nicht um ein Prozent abnimmt, wenn also die Wandlungskonstante dieser Atome sehr klein ist. In diesem Sinne ist Uran, Radium und Thor konstant aktiv.

Haben wir ein Präparat, das konstant aktive primäre Atome ent-

hält, so können wir aus ihm alle sekundären aktiven, durch Wandlung der primären entstandenen Atome auf chemischem oder physikalischem Wege beseitigen. Das Präparat behält dann nur die Aktivität der primären Atome, die „nicht abtrennbare Aktivität“, wie sich Rutherford und Soddy ausdrücken. Gleich nach der Abtrennung der sekundären Atome beginnt ihre Neubildung, die ganze Aktivität des Präparates wächst mit der Zeit solange, bis die Zahlen der sekundären Atome Maxima erreicht haben. Dann bleibt die Aktivität des Präparates konstant, insofern die Zahl der primären Atome als zeitlich konstant betrachtet werden kann.

Wir wollen die maximalen Zahlen der sekundären Atome in einem konstant aktiven Präparate berechnen. Es seien $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ . . wieder die Wandlungskonstanten, $\nu_{12}$ gebe an, wie viele Atome zweiter Art aus einem primären Atome entstehen, $\nu_{23}$, wie viele Atome dritter Art ein Atom zweiter Art liefert. Die Bedingung der zeitlichen Konstanz der Zahl der sekundären Atome ist:

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{dn_3}{dt} = \cdot\cdot\cdot\cdot = 0 .$$

Nach § 3 gilt dann:

$$\frac{dn_2}{dt} = -\lambda_2 \cdot n_2 + \nu_{12} \cdot n_1 \cdot \lambda_1 = 0 .$$

$$\frac{dn_3}{dt} = -\lambda_3 \cdot n_3 + \nu_{23} \cdot n_2 \cdot \lambda_2 = 0 .$$

Hieraus ist

$$n_2 = \frac{\nu_{12} \cdot n_1 \cdot \lambda_1}{\lambda_2} \quad \text{und} \quad n_3 = \frac{\nu_{23} \cdot n_2 \cdot \lambda_2}{\lambda_3} = \frac{\nu_{12} \cdot \nu_{23} \cdot n_1 \cdot \lambda_1}{\lambda_3} .$$

Die Maximalzahl der Atome einer sekundären Art ist also proportional der Zahl der primären Atome, umgekehrt proportional der zugehörigen Wandlungskonstante.

Für Radium ist beispielsweise angenähert $\lambda_1 = 3{,}3 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{sec}^{-1}$, die Wandlungskonstante der aus Radium entstehenden Emanation ist $\lambda_2 = 2{,}16 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{sec}^{-1}$. Entsteht aus einem Radiumatom nur ein Emanationsatom, so ist bei konstanter Aktivität eines Radiumpräparates $n_2 = n_1 \cdot \frac{3{,}3 \cdot 10^{-12}}{2{,}16 \cdot 10^{-6}} = n_1 \cdot 10^{-6}$. Für 1 g Radiumatome ist $n_1 = 3{,}2 \cdot 10^{21}$. Ein Gramm altes Radium, in dem sich die Emanation aufgespeichert hat, enthält also im Maximum $3 \cdot 10^{15}$ Emanationsatome oder $8 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm}^3$ oder 0,08 cbmm Emanationsgas von 760 mm Druck und $0^0$.

**§ 5. Bedeutung und Bestimmung der Wandlungskonstante.** — Die Annahme, daß die chemischen Atome aus trennbaren Teilen aufgebaut seien, führt ohne Schwierigkeit zu der Folgerung, daß die Eigenschaft der spontanen Umwandlung oder die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente sein müsse. Wir schreiben den Teilen eines chemischen Atoms potentielle Energie in bezug aufeinander zu. Die spontane Umwandlung erfolgt dann immer so, daß die Teile des Atoms zu neuen Atomen von kleinerer innerer potentieller Energie zusammentreten. Nur eine Atomart wird sich nicht weiter umwandeln, nämlich diejenige, deren innere potentielle Atomenergie ein Minimum ist. Die anderen chemischen Elemente werden sich langsam in Elemente von minimaler innerer Energie umwandeln.

Die Wandlungskonstante, welche die radioaktive Umwandlung quantitativ beschreibt, stellt ein neues Charakteristikum der chemischen Elemente dar. Sie mißt ihre Stabilität; diese ist nämlich für ein Element um so kleiner, je größer dessen Wandlungskonstante ist. Hinsichtlich der Stabilität können wir die chemischen Elemente in drei Gruppen teilen, Elemente, die wie Helium, Wasserstoff oder Stickstoff eine sehr kleine Wandlungskonstante und darum eine unmerkliche Aktivität besitzen, zweitens Elemente, die wie Uran, Radium und Thor eine merkliche, aber für menschliche Zeiten konstante Aktivität besitzen, drittens sehr instabile Elemente, die wie die Emanation und die Induktion aus Radium oder Thor eine große Wandlungskonstante haben und darum nur als Umwandlungsprodukte der konstant aktiven Elemente in deren Präparaten in merkbarer Menge auftreten können. Als Glieder zwischen den konstant aktiven Elementen und den stabilen Endprodukten der radioaktiven Umwandlung seien diese Elemente „Zwischenelemente" genannt.

Wie die Ausführungen über die mehrfache Aktivität lehren, muß zur Bestimmung der Wandlungskonstante einer Atomart mit Kritik und Methode vorgegangen werden.

Die zuverlässigste von Rutherford und Soddy mehrfach angewandte Methode zur Bestimmung der Wandlungskonstante eines aktiven Zwischenelementes besteht in folgendem. Man trennt zunächst das zu untersuchende Zwischenelement von dem erzeugenden primären Element physikalisch oder chemisch ab; man entzieht beispielsweise dem Radium durch Erhitzen die in ihm gebildete Emanation. Man mißt darauf sofort die Aktivität an einer bestimmten Menge des Präparates, welches das Zwischenelement enthält. Für einige Zeit überläßt man dann das Präparat sich selbst. Vor einer neuen Messung der Aktivität entfernt

man physikalisch oder chemisch aus dem Präparat die durch Umwandlung des Zwischenelementes neu gebildeten Stoffe; darauf mißt man wiederum die Aktivität einer gleichen großen Menge von dem Präparate, welches das Zwischenelement enthält; beispielsweise entfernt man aus der Radiumemanation vor jeder Messung der Aktivität die neu gebildete Radiuminduktion durch ein starkes elektrisches Feld. In dieser Weise ermittelt man also für eine Reihe von Zeitwerten die zugehörigen Werte der Aktivität. Hierauf kann man dann die einfache Gleichung

$$J = i \cdot \lambda \cdot N \cdot e^{-\lambda t}$$

anwenden und $\lambda$ berechnen (§ 2). Um diese Methode der einfachen Aktivität anwenden und die notwendigen Trennungen ausführen zu können, muß man, wie auf der Hand liegt, gewisse physikalische Eigenschaften oder chemische Reaktionen der ineinander sich verwandelnden Elemente kennen.

Ungenauer ist die Methode der zweifachen Aktivität zur Bestimmung der Wandlungskonstante eines Zwischenelementes aus der Gleichung

$$J = [i_1 \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) + i_2 \cdot \lambda_1 \cdot \nu_{12}] \frac{\lambda_1 \cdot N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 \cdot t} - \frac{i_2 \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \nu_{12} \cdot N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_2 \cdot t}.$$

Erster Fall: $\lambda_1$ sei sehr klein, etwa die Konstante eines konstant aktiven Elementes, $\lambda_2$ sei beträchtlich, die Konstante des ersten Zwischenelementes; weitere Zwischenelemente mögen während der Zeit der Beobachtung nicht auftreten. Wir können dann $e^{-\lambda_1 \cdot t} = 1$ setzen und erhalten für die Darstellung der Aktivität unseres das primäre Element und das erste Zwischenelement enthaltenden Präparates die Gleichung: $J = J_0 - k \cdot e^{-\lambda_2 t}$, wo $J_0$ und $k$ Konstanten sind. Beobachten wir also für drei Zeitpunkte unmittelbar nach der Abtrennung der Zwischenelemente die anwachsende Aktivität unseres Präparates, so erhalten wir drei Gleichungen, aus denen $\lambda_2$ berechnet werden kann.

Zweiter Fall: $\lambda_1$ und $\lambda_2$ mögen zu unmittelbar aufeinanderfolgenden Zwischenelementen (beispielsweise Emanation und Induktion des Thors) gehören, $\lambda_1$ sei indessen groß gegen $\lambda_2$. Unter dieser Voraussetzung nimmt nach Abtrennung des Elementes $\lambda_1$ von anderen aktiven Elementen die Aktivität erst rasch zu einem Minimum ab, um dann wieder infolge der Umwandlung des Elementes $\lambda_2$ zu steigen. Beobachtet man darum unmittelbar nach der Abtrennung des Elementes $\lambda_1$ die Aktivität für drei verschiedene Zeiten, so kann man die Beobachtungen wieder durch eine Gleichung von der Form $J = J_0 + k \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$ wiedergeben und aus drei Bestimmungen $\lambda_1$ berechnen.

Die Bestimmung der Wandlungskonstante der konstant aktiven Elemente macht noch größere Schwierigkeiten. Es bieten sich vorderhand zwei Methoden, die allerdings nur die Größenordnung von $\lambda$ liefern können. Erstens kann man zunächst das Präparat, welches das zu untersuchende Element enthält, den Zustand konstanter Aktivität und die in ihm gebildeten aktiven Zwischenelemente den maximalen Wert ihrer Menge annehmen lassen. Dann trennt man ein Zwischenelement, beispielsweise das erste (Emanation) ab und bestimmt den maximalen Wert der Atomzahl $n_2$, kennt man dann außerdem seine Wandlnngskonstante $\lambda_2$ und die Atomzahl $n_1$ des primären Elementes, so kann man aus der Gleichung der konstanten Aktivität (§ 4) $n_2 = \frac{\nu_{12} \cdot n_1 \cdot \lambda_1}{\lambda_2}$ die Konstante $\lambda_2$ berechnen; falls $\nu_{12}$ nicht bekannt ist, kann man in erster Annäherung $\nu_{12} = 1$ setzen.

Die zweite, einfachere Methode ist elektrischer Natur. Sie gründet sich darauf, daß ein radioaktiver Körper negative Strahlen von großem und positive von kleinerem Durchdringungsvermögen aussendet. Man läßt die negativen Strahlen aus der Umhüllung des aktiven Präparates treten, die positiven nicht. Die so an ihm in der Zeiteinheit sich entwickelnde Ladung bestimmt man nach irgend einer Methode. Diese Elektrizitätsmenge in der Zeiteinheit sei $C$ in elektrostatischem Maße. Nun wissen wir, daß die Elektrizität atomistisch in Elementarquanta geteilt auftritt; dessen Wert ist $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ statische Einheiten. In der Zeiteinheit werden daher in unserem Präparat $\frac{C}{3{,}2 \cdot 10^{-10}}$ negative Elementarquanta oder Elektronen frei. Nehmen wir in erster Annäherung an, daß ein jedes und nur ein einziges frei werdende Elektron aus einem zerfallenden primären Atom kommt, so ist die Zahl der in der Zeiteinheit sich umwandelnden Atome gleich $\frac{C}{3{,}2 \cdot 10^{-10}}$. Es gilt also nach der Gleichung (§ 2) $\frac{dn}{dt} = - n \cdot \lambda = - \frac{C}{3{,}2 \cdot 10^{-10}}$ oder $\lambda = \frac{C}{n \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-10}}$, wo $n$ die Anzahl der im Präparate vorhandenen primären Atomen bedeutet.

W. Wien[1]) hat nun für $C$ an 4 mg Radiumbromid zu $9 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Setzen wir das Atomgewicht des Radiums gleich 258 nach Runge und Precht (nach Frau Curie 225), das Gewicht des Wasser-

1) W. Wien, Physik. Zeitschr. 4, 624, 686, 1903.

stoffatoms gleich $1{,}1 \cdot 10^{-24}$ g, so wurde diese Elektrizitätsmenge in der Sekunde aus $n = 8{,}5 \cdot 10^{18}$ Radiumatomen frei. Die Wandlungskonstante des Radiums ist also der Größenordnung nach $\lambda = 3{,}3 \cdot 10^{-12}$ sec$^{-1}$. Nach Ermittelung dieser Zahl läßt sich nun leicht aus der Gleichung $J = J_0 \cdot e^{-3{,}3 \cdot 10^{-12} \cdot t}$ die Zeit berechnen, in welcher die Aktivität eines Radiumpräparates um 1 Proz. abnimmt. Diese beträgt 130 Jahre.

§ 6. **Frage nach der Giltigkeit des Massengesetzes.** — In den Gleichungen der letzten Abschnitte kommt der Faktor $\nu_{12}$ vor; dieser gibt an, in wie viele Atome zweiter Art ein Atom erster Art bei der radioaktiven Umwandlung sich teilt; er sei Teilungsfaktor genannt.

Ein chemisches Atom möge die Masse $m_1$ haben, bei seiner Umwandlung mögen aus ihm $\nu_{1x}$ Atome von der Art $x$, $\nu_{1y}$ von der Art $y$, $\nu_{1z}$ von der Art $z$ entstehen. Zu einer bestimmten Zeit seien die Atome $\nu_{1x}$, $\nu_{1y}$, $\nu_{1z}$ gleichzeitig vorhanden; in ihnen seien restlos die Teile des Atomes $m_1$ enthalten; die Masse der neuen Atome sei $m_x$, $m_y$ bezw. $m_z$. Gilt nun der Satz von der Erhaltung der Masse auch bei der radioaktiven Umwandlung der Atome wie bei der gewöhnlichen chemischen Umwandlung der Moleküle, so muß sein

$$m_1 = \nu_{1x} \cdot m_x + \nu_{1y} \cdot m_y + \nu_{1z} \cdot m_z .$$

Es muß die Aufgabe der experimentellen Forschung sein, zu untersuchen, ob diese Gleichung richtig ist.

Alle bisherigen physikalischen und chemischen Prüfungen des Satzes von der Erhaltung der Masse enthalten als Voraussetzung die Konstanz der chemischen Atome. Läßt man diese Atome eines Körpers unverändert und ändert lediglich ihre Geschwindigkeit und ihre räumliche Verteilung, so bleibt in den bis jetzt untersuchten Variationsbereichen die Masse eines Körpers konstant, sie ist gleich der Summe aus den Massen seiner einzelnen Atome. Gilt dieser Satz auch dann noch, wenn die Anordnung der Teile der chemischen Atome geändert wird? In der zuverlässigen Beantwortung dieser Frage gipfelt das Interesse der Physik und Chemie an den radioaktiven Erscheinungen. Gegenwärtig sind wir freilich von diesem letzten und höchsten Ziele der Forschung über die Radioaktivität noch weit entfernt. Es müssen erst sämtliche Umwandlungsprodukte der radioaktiven Elemente ermittelt und die Untersuchungsmethoden vermehrt, verbessert und quantitativ durchgebildet werden.

§ 7. **Wärmetönung der radioaktiven Umwandlung.** — Indem die Teile eines Atoms bei der radioaktiven Umwandlung ausein-

andertreten, und eine neue Anordnung aufsuchen, wird potentielle innere Atomenergie frei, teils in Form von Strahlen, teils in Form von Wärme. Wir wollen die ganze frei werdende Energie in Form von Wärme ausdrücken. Die Wärmemenge, welche bei der Umwandlung der Gewichtseinheit primärer Atome in das Zwischenelement erster Art auftritt, heiße partielle Wärmetönung $w_{12}$. Die Summe sämtlicher Wärmetönungen $w_{12}$, $w_{23}$, $\cdot\cdot$, welche aus der Gewichtseinheit primärer Atome bei der Verwandlung in das inaktive Endprodukt auftritt, heiße die totale Wärmetönung der radioaktiven Umwandlung der primären Atome.

Die partiellen Wärmetönungen der einzelnen Umwandlungsstufen des Radiums sind von Rutherford und Barnes approximativ bestimmt worden. An alten Radiumpräparaten, also in Präparaten mit konstanter Aktivität ist die in der Zeiteinheit von der Gewichtseinheit Radium abgegebene Wärmemenge bestimmt und zu ungefähr 100 g cal für 1 g Radium in 1 Stunde gefunden worden (Curie und Laborde, Runge und Precht, Precht); diese Zahl stellt natürlich die Summe aus den Wärmemengen dar, die in den einzelnen Umwandlungsstufen frei werden. Aus ihr und der Wandlungskonstante des Radiums $\lambda = 3{,}3 \cdot 10^{-12}$ lässt sich die totale Wärmetönung der radioaktiven Umwandlung des Radiums berechnen. Die Zahl der Atome zur Zeit $t$ ist $n = N \cdot e^{-3{,}3 \,.\, 10^{-12} \,.\, t}$; zur Zeit $t$ haben sich also verwandelt $N - n = N(1 - e^{-3{,}3 \,.\, 10^{-12} \,.\, t})$ Atome. Setzen wir $t = 1$, so ist die Zahl der in 1 sec umgewandelten Radiumatome $\Delta n = N - n = N \cdot 3{,}3 \cdot 10^{-12}$. Multiplizieren wir beide Seiten mit dem Atomgewicht $a$ und setzen $N \cdot a = 1$ g, so verwandelt sich von 1 g Radium in 1 sec die Masse $\Delta m = 3{,}3 \cdot 10^{-12}$ g. Die hierbei entwickelte Wärmemenge ist $\frac{100}{3600}$ g cal $= \Delta w$. Das Verhältnis $\frac{\Delta w}{\Delta m}$, die Wärmemenge bei der Umwandlung der Gewichtseinheit, ist die gesuchte totale Wärmetönung; diese beträgt demnach für das Radium $8{,}4 \cdot 10^9$ g cal. Die größte Wärmetönung, welche unter den chemischen molekularen Umwandlungen vorkommt, nämlich die Wärmetönung bei der Bildung von 1 g Wasser beträgt $3{,}7 \cdot 10^3$ g cal.

Göttingen, April 1904.

(Eingegangen 19. April 1904.)

# Radioaktivität von gewissen Mineralien und Mineralwassern.[1])

Von Hon. **R. J. Strutt.**

## I. Teil.

Eine beträchtliche Anzahl Mineralien ist bekanntlich in verschiedenem Grade radioaktiv. Zusammenstellungen hierüber wurden von Herrn und Frau Curie[2]) und von Sir W. Crookes[3]) gegeben. Abgesehen von dem Fall der Pechblende ist indessen wenig geschehen, um die Natur der radioaktiven Bestandteile zu bestimmen oder zu entscheiden ob ein bisher unbekannter radioaktiver Körper gegenwärtig ist. Die einzige brauchbare Methode, vollständigen Aufschluß über diese Punkte zu erhalten, würde darin bestehen, das Mineral vollständig zu analysieren und jeden Niederschlag und jedes Filtrat auf Radioaktivität zu untersuchen. Dieses Verfahren ist natürlich sehr weitschweifig und die Resultate müssen mit Sorgfalt interpretiert werden, da Spuren radioaktiver Elemente oft mit Gruppen, zu denen sie eigentlich nicht gehören, ausfallen und so Konfusion verursachen könnten. Eine viel leichtere Methode besteht darin, das rohe Mineral zu erhitzen und den Betrag des Abklingens der von ihm abgegebenen Emanation zu prüfen. Jede Emanation hat eine charakteristische Abklingungskonstante, durch deren Bestimmung sie identifiziert werden kann. Die Methode ist natürlich unbrauchbar zur Untersuchung auf die An- oder Abwesenheit solcher radioaktiver Elemente, die, wie Uranium[4]), keine charakteristische Emanation abgeben. Dagegen sind die Leichtigkeit der Anwendung auf kleine Materialmengen und die Bestimmtheit der Resultate bedeutende Vorteile.

In jedem Fall, in welchem ein Material, das verdächtig ist Radium zu enthalten, im Überfluß zu erhalten ist, wird es besser auf die

1) Proc. Roy. Soc., 10. März 1904.

2) Thèse présentée à la Faculté des Sciences, Paris, p. 19.

3) Proc. Roy. Soc. **66**, p. 411.

4) Ich habe eine deutliche, wenn auch schwache Emanation von umkrystallisiertem Uraniumnitrat gefunden, deren Abklingungsgeschwindigkeit derjenigen der Radiumemanation gleich war. Ob jene wirklich dem Uranium zukommt oder Spuren von Radium, welche das Uranium noch enthält, muß zur Zeit eine offene Frage bleiben.

Anwesenheit von Emanation untersucht, als daß man den festen Körper auf Aktivität prüft. Dicke Lagen geben keinen größeren Effekt als dünne, da die oberen Lagen die Radioaktivität der unteren absorbieren. Die Emanation dagegen kann aus jeder beliebigen Menge Materials ausgezogen und der Effekt proportional vergrößert werden. Wenn gleichzeitig Kohlendioxyd oder irgend ein anderes Gas in unbequemen Mengen entwickelt wird, so kann es leicht durch ein geeignetes Reagens absorbiert und die in ihm enthaltene Emanation dadurch konzentriert werden.

Die vorliegende Abhandlung gibt die Resultate einer Prüfung gewisser radioaktiver Materialien nach dieser Methode. Keinerlei neue Emanation wurde festgestellt. Die Resultate konnten in allen Fällen dem Thorium und Radium zugeschrieben werden. Wenn irgend eine wesentlich beständigere Emanation als die von Radium in dem entwickelten Gas vorhanden gewesen wäre, so mußte sie durch die Methode sicher entdeckt werden. Denn in jedem Fall wurde die Aktivität des Gases so lange beobachtet bis sie mit der sehr geringen Aktivität vergleichbar wurde, die von den Gefäßwänden herrührte. Wenn eine Emanation mit längerer Lebensdauer vorhanden gewesen wäre, wenn auch nur in geringen Mengen, so würde der von dieser vorhandene Betrag im Verhältnis zur Radiumemanation gewachsen sein und ihre Gegenwart hätte sich gegen das Ende durch eine verminderte Abklingungsgeschwindigkeit bemerkbar gemacht. Geringe Mengen einer Emanation mit kürzerer Lebensdauer als der des Radiums könnten der Entdeckung entgangen sein. Denn sie würden durch die viel größere Menge der Radiumemanation verdeckt worden sein.

Durch Messung der Elektrizitätszerstreuung die durch die angehäufte Emanation einer gewogenen Masse hervorgerufen wird, läßt sich das Verhältnis des vorhandenen Radiums schätzen. Hierzu muß natürlich ein Vergleich mit der Zerstreuung angestellt werden, welche die Emanation einer bekannten Masse Radiums bewirkt. Für diesen Zweck wäre es das beste etwa 1 mg Radiumbromid abzuwägen, in einem Liter Wasser zu lösen und eine kleine gemessene Menge der Lösung in einer geeigneten Röhre zu verdampfen. Auf diesem Wege könnte der Effekt einer Normalquantität bestimmt werden.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Das gepulverte Mineral wurde in ein Hartglas-Verbrennungsrohr gebracht, das am einen Ende ausgezogen und zugeschmolzen, am anderen mit einem Quecksilber-Gasbehälter verbunden war. Das Mineral wurde zu Rotglut erhitzt und die gasförmigen Produkte in dem Gasbehälter gesammelt. Wenn die

Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Spitze abgebrochen und bis zu einem bestimmten Volumen Luft in den Gasbehälter eingesogen. Zur Messung der elektrischen Wirkungen wurde ein Elektroskop benutzt. Dieses wurde ausgepumpt und das aus dem Mineral entwickelte Gas samt der Luft, durch die sein Volumen auf einen genügenden Betrag gebracht wurde, zugelassen. Nach einigen Stunden, die zur Erreichung des vollen Wertes der abgesetzten Aktivität hinreichten, wurde die Zerstreuungsgeschwindigkeit abgelesen. Tag und Stunde wurden notiert, und das Gas in ein Reagensglas gepumpt und über Quecksilber aufbewahrt. Nachdem genügend Zeit verstrichen war wurde es mittels einer Heber-Gaspipette[1]) wieder in den Apparat eingeführt und die Zerstreuung wieder gemessen. In der Zwischenzeit war der Apparat zur Messung mit anderen Gasen verfügbar.

In einigen Fällen war die Emanation anfangs so kräftig, daß sie nicht zufriedenstellend untersucht werden konnte. In solchen Fällen wurde ein Teil des Gases mit Luft verdünnt, um die Zerstreuung in der ersten Zeit zu messen. Das konzentrierte Material wurde aufbewahrt bis es im Verlauf der Zeit schwach genug für einen günstigen Gebrauch geworden war. Seine Aktivität wurde verfolgt bis sie für die Messung zu klein geworden war.

Nach diesem Vorwort mögen die Resultate für die verschiedenen untersuchten Mineralien in Form einer Tabelle gegeben werden. Die

| Mineral | Fundort | Verwendete Menge in g | Zerstreuung infolge der Emanation (Sk.-T. pro Stunde) | Zerstreuung für 100 g | Tage, während welcher die Emanation auf ihren halben Anfangswert fällt |
|---|---|---|---|---|---|
| Samarskit . | N. Carolina, U.S.A. | 20 | 20600 | 103000 | 3,48 |
| Fergusonit . | Norwegen (?) | 7 | 4280 | 61000 | 3,80 |
| Pechblende . | Cornwall | 40 | 11900 | 29800 | 3,50 |
| Malacon . . | Hitteroe, Norwegen | 20 | 1440 | 7200 | 3,81 |
| Monazit . . | Norwegen | 51 | 2060 | 4000 | 3,50 |
| „ . . | N. Carolina | 82 | 37 | 45 | 3,81 |
| „ . . | Brasilien | 54 | 11 | 24 | 3,80 |
| Zirkon . . . | N. Carolina | 60 | 24,6 | 41 | 4,05 |

1) Die angewendeten Verfahren der Aufbewahrung und des Umfüllens der Gase ohne Verlust waren die in Dr. Travers' Buch: „The Study of Gases“ beschriebenen.

Zerstreuungsgeschwindigkeiten sind in Skalenteilen pro Stunde gegeben. Wenn der Apparat nur mit Luft gefüllt war, betrug die Zerstreuung 2,25 Skalenteile pro Stunde. Diese wurden in jedem Falle abgezogen.

Alle diese Mineralien geben Radiumemanation, obwohl in sehr verschiedener Menge. Obige Untersuchungen wurden nicht schnell genug begonnen, um bezüglich der Gegenwart einer sehr rasch abklingenden Emanation Aufschluß zu geben. Hierüber wurden eigene Versuche angestellt.

Das Mineral Malacon ist von besonderem Interesse, weil man in ihm sowohl Argon als Helium fand.[1]) Helium bildet sich durch die Zersetzung des Radiums und es ist naheliegend anzunehmen, daß die anderen verwandten Gase einen ähnlichen Ursprung gehabt haben. Man konnte daher hoffen, daß Malacon vielleicht ein neues radioaktives Element enthalten möchte. Es ist immer noch möglich, daß es sich so verhält, aber dann gibt diese Substanz keine Emanation aus, die sich von der des Radiums unterscheidet. In dem Meteorstein von Augusta Co., Virginia, fand man ebenfalls Argon und Helium. Es konnte aber aus 20 g desselben überhaupt keine Emanation erhalten werden.

Die Mineralien wurden alle auf Thoriumemanation untersucht, indem man über dieselben in der Kälte Luft saugte; das einzige in obiger Liste, welches solche abgibt, ist der Monazit aus Norwegen, und auch dieser gibt sie nicht sehr reichlich. Ein Thoritkrystall dagegen, den mir Prof. Lewis freundlich lieh, gab Ströme von Thoriumemanation. Luft, die in der Kälte über ihn gesaugt wird, besitzt starke Entladungskraft. Das Stück zu erhitzen, konnte nicht gestattet werden, da es hierdurch Schaden leiden konnte, so daß die An- oder Abwesenheit von Radiumemanation in Thorit nicht untersucht werden konnte.

Zweifellos enthielten auch die anderen Proben des Monazits Thorium, denn ich hatte sie von dem verstorbenen W. Shapleigh erhalten, der mit der Thoriumindustrie zu tun hatte und diese Monazitarten zur Darstellung von Thor benützte. Sie waren überdies bemerkenswert radioaktiv, während der Betrag von Radiumemanation, die man daraus erhielt, so gering war, daß ihre Aktivität der Hauptsache nach nicht von dem Radium herrühren konnte. Wahrscheinlich enthalten sie das Thorium in dem von Rutherford und Soddy sogenannten entemanierten Zustand —, d. h. die Thoriumemanation ist zwar vorhanden, kann aber nicht entweichen.

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß diese Monazitarten

---

1) Ramsay und Travers, Proc. Roy. Soc. 64, 131.

Helium in ziemlicher Menge enthalten, obwohl sie praktisch kein Radium enthalten. Verschiedene Erklärungen sind hierfür möglich. Das ursprünglich vorhandene Radium kann fast gänzlich in Helium und andere Produkte, welche es bilden mag, zerfallen sein; oder es kann sein, daß Thorium ebenso wie Radium bei seinem Zerfall Helium bildet; oder endlich könnte in diesem Fall das Helium vielleicht überhaupt nicht durch radioaktive Umwandlung entstanden sein.

Es ist interessant zu erfahren, ob die Mineralien alle gebildete Radiumemanation zurückbehalten, wenn sie nicht durch Anwendung von Hitze ausgetrieben wird. Zwei Fälle wurden untersucht. 114 g gepulverten Samarskits wurden 3 Wochen in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt. Dann wurde die Luft ausgepumpt und untersucht. Es fand sich ungefähr der 150. Teil der Emanation, die man durch Erhitzen hätte erhalten können. Ein ähnliches Experiment mit Malacon zeigte, daß ungefähr $^1/_{50}$ seiner Emanation in der Kälte zu entweichen vermochte. Es scheint darnach, daß diese Mineralien nahezu ihre ganze Emanation zurückbehalten. Wahrscheinlich gilt dasselbe von dem aus der Emanation gebildeten Helium. Samarskit, der zu Rotglut erhitzt worden war, behielt in der Kälte seine Emanation ungefähr ebenso gut zurück als vorher.

## II. Teil.

Ich besaß zufällig ein Stück eines roten, durch Eisen gefärbten Absatzes (deposit), welcher von dem Wasser des Kings Spring in Bath abgesetzt wird. Ich hielt es für der Mühe wert, denselben auf Radioaktivität zu untersuchen. Es zeigte sich, daß der Absatz merklich aktiv war. Nachdem man ihn für einige Tage in dem (luftdicht geschlossenen) Untersuchungsgefäß gelassen hatte, fand man, daß die Aktivität zu dem mehrfachen Anfangswert angewachsen war. Dies zeigt, daß der Absatz auch ohne Hitze von selbst eine Emanation ausgibt. Die Prüfung ergab die Identität mit dem Abklingungsbetrage der Radiumemanation.[1]) Die Aktivität rührt ganz von diesem Element her.

---

1) Bei dem ersten Experiment, das ich ausführte, erhielt ich nach dem Abklingen der Radiumemanation eine kleine übrigbleibende Zerstreuung. Dies wurde als die Wirkung einer neuen Emanation von größerer Lebensdauer gedeutet. Es gelang mir indessen nicht, das Experiment zu wiederholen und ich bin zu dem Schluß genötigt, daß der Elektrizitätsverlust von einem durch die Gegenwart von Feuchtigkeit verursachten Versagen der Quarzisolation herrührte. Es ist sehr schwer einzusehen, wie dies vor-

Der Niederschlag war im Innern des Kings Well selbst gesammelt, wo das heiße Wasser dem Grunde entquillt. Andere Absätze bilden sich in den Bassins und Röhren. Sie sind weniger aktiv als die bei dem Ursprung gesammelten. Absätze von einem der andern heißen Sprudel zu Bath, dem Old Royal Spring wurden ebenfalls untersucht. Auch diese zeigten sich aktiv. In diesem Falle bestand nicht die Möglichkeit, den Absatz am Quellenursprung selbst zu sammeln, doch ergab sich der Absatz, der in der Röhre nahe der Quelle zurückblieb, stärker aktiv als der in den entfernteren Bassins.

Es war interessant zu untersuchen, ob das Wasser selbst Radium in Lösung enthielt. Es war kaum zweifelhaft, daß nach dem Ausfallen des Absatzes noch Spuren in Lösung geblieben sein mußten. Da indessen Bath-Wasser reichlich Sulfate enthält und Radiumsulfat unter allen bekannten Salzen eines der unlöslichsten ist, so konnten nur die minimalsten Spuren anwesend sein. Das Bariumsulfat ist viel weniger löslich als das Strontiumsulfat. Das Radiumsulfat ist voraussichtlich noch viel weniger löslich. Bariumsulfat erfordert zur Lösung das eine-halbe-millionfache seiner Masse an Wasser; Radiumsulfat vielleicht das mehrere-hundert-millionenfache seiner eigenen Masse.

Ungefähr 10 Liter Bath-Wasser wurden zur Trockne eingedampft. Der resultierende Salzrückstand wurde in eine Hartglasröhre eingeschmolzen und ungefähr vierzehn Tage darin belassen, um einen Vorrat von Emanation zu bilden. Bei Erhitzung erhielt man eine deutliche Emanation, die eine Zerstreuung bewirkte, welche diejenige von Luft mehrfach übertraf. Ein Absatz, der dem von Bath-Wasser ähnlich, jedoch von schwarzer Farbe ist, kann an der Quelle der heißen Brunnen von Buxton gesammelt werden. Er ist von Dr. J. C. Tresh[1]) untersucht worden und seiner Freundlichkeit verdanke ich eine Probe desselben. Dieser Absatz enthält, wie ich fand, ebenfalls Radium und zwar ist der vorhandene Gehalt nicht sehr verschieden von dem in manchen Bath-Absätzen gefundenen.

Die folgende Tabelle gibt die quantitativen Daten für die Emanationen dieser Niederschläge. Der Betrag der Zerstreuung bezieht sich auf dieselbe Skala wie in der vorigen Tabelle. Man sieht, daß der gehaltreichste Niederschlag etwa 36mal stärker aktiv ist als das durch Verdampfung des Wassers erhaltene Salz.

---

kommen konnte, da das Gas durch Trockenröhren geleitet war. Wenn mit Luft im Apparat die Zerstreuung geprüft wurde, ergab sich stets ein ganz bestimmter und konstanter kleiner Wert.

1) Proc. Chem. Soc., 17. Jan. 1882.

| Material | Verwendete Menge in g | Zerstreuung infolge der Emanation (Sk.-T. pro Stunde) | Zerstreuung für die Emanation aus 100 g | Tage, während welcher die Emanation auf ihren halben Anfangswert fällt |
|---|---|---|---|---|
| Kings Spring Bath; Absatz vom Innern der Quelle . . . | 10 | 250,0 | 2500 | 3,60 |
| — Absatz vom Bassin | 12 | 78,2 | 650 | — |
| — Salzrückstand des Wassers . . . . | 18 | 12,4 | 69 | — |
| Old Royal Spring, Bath; Absatz von der Röhre bei der Quelle . . . . . | 10 | 63,5 | 635 | — |
| — Absatz vom Boden des Bassins . . . | 15 | 60,0 | 400 | — |
| — Harter Absatz von den Seiten des Bassins . . . . . . | 25 | 43,0 | 173 | 3,58 |
| Buxton-Absatz . . | 26 | 356,0 | 1370 | 3,81 |

Obwohl die Übereinstimmung im Betrag des Abklingens der Emanation hinreichend erscheint, um zu beweisen, daß die Aktivität wirklich dem Radium zuzuschreiben war, so hielt ich es doch für wünschenswert zu zeigen, daß auch die chemischen Eigenschaften des aktiven Bestandteiles diesen Schluß bestätigen. 200 g des gehaltreichsten Absatzes wurden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Aktivität blieb vollständig in dem unlöslichen Rückstand, der von schmutzigweißer Farbe war und ungefähr aus der Hälfte der ursprünglichen Absatzmasse bestand. Der Rückstand wurde dann mit starker Sodalösung gekocht. Hierauf wurde er gewaschen und die Masse mit Salzsäure ausgezogen. Die Salzsäure-Lösung gab mit Schwefelsäure einen geringen Niederschlag. Dieser wurde gesammelt und zeigte sich stark aktiv, so daß alles dafür spricht, daß die Aktivität des Absatzes von der Gegenwart von Radium herrührt.

Die Gegenwart von Radium im Bath-Wasser und dessen Absätzen ist von besonderem Interesse mit Rücksicht auf das Vorkommen von Helium in dem Gase, das mit dem Wasser aus dem Brunnen kommt.[1]) Es ist kaum zweifelhaft, daß das Helium seinen Ursprung demselben Radiumlager verdankt, das auch das Wasser versorgt.

1) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 60, p. 56.

Es ist interessant, die jährlich von dem Brunnen gelieferte Radiummenge zu schätzen. Ein Teil befindet sich im Absatz, der andere Teil im Wasser. Die jährliche Bildung von Absatz beträgt jedoch höchstens einige cwt. (1 cwt. nahe = 50 g), und wenn dieser auch viel reicher an Radium ist als das gelöste Salz, so ist andererseits die Menge des letzteren so ungeheuer viel größer, daß der Absatz vernachlässigt werden kann. Nach der Schätzung des früheren Direktors des Geological Survey, Sir A. C. Ramsay, würde das von dem Brunnen jährlich gelieferte Salz eine Säule von 9 Fuß Durchmesser und 140 Fuß Höhe ausmachen. Setzt man die Dichtigkeit doppelt so groß als die des Wassers, so würde diese Säule ungefähr 500000 kg wiegen.

Nun gibt der Salzrückstand ungefähr $^1/_{1500}$ von der Emanationsmenge, welche Samarskit gibt. Nehmen wir an, daß dieser ein Milliontel Radium enthält, was wohl eine zu hohe Schätzung bedeutet, so würde das jährliche Erträgnis des Brunnens an Radium etwa $^1/_3$ g betragen. Das Volumen des vom Brunnen täglich gelieferten Gases ist ungefähr 100 Kubikfuß;[1]) hiervon ist etwa $^1/_{1000}$ Helium, so daß täglich ungefähr 3 Liter Helium abgegeben werden, oder 1000 Liter pro Jahr. Das so berechnete Verhältnis des Heliums zum Radium ist von derselben Größenordnung wie bei den radioaktiven Mineralien, wenn auch etwas größer. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß der Brunnen durch den Zerfall solcher Mineralien versorgt wird.

Bei dem Sammeln des verschiedenen Materials der Bath-Brunnen hatte ich den großen Vorteil von Herrn Sydenhams Hilfe. Seine Kenntnis von allem, was mit den Brunnen zusammenhängt, war mir von großem Nutzen.

Außer den Wassern von Bath und Buxton habe ich noch verschiedene andere untersucht. Herr G. Ballinger hatte die Güte, mir eine Probe des Salinenwassers von Cheltenham und einen Absatz aus den Röhren zu senden; es konnte indessen keine Emanation erhalten werden, weder von den gelösten Salzen, noch von dem Absatz. Ebenso wurde der Kesselstein aus einer häuslichen Heiß-Wasserleitung zu Terling, Essex untersucht, das Resultat war jedoch ebenfalls negativ.

1) Williamson, Brit. Assoc. Reports, 1865, p. 380.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Bestelmeyer.)

(Eingegangen 4. Mai 1904.)

# Die experimentelle Bestimmung der Ladung der Gasionen.

Von **Harold A. Wilson.**

Literatur.

J. S. Townsend, Phil. Mag. **45**, 125, 1898.
J. J. Thomson, Phil. Mag. **46**, 523, 1898; **48**, 557, 1899; 5, 346, 1903.
H. A. Wilson, Phil. Mag. 5, 429, 1903.

Unter gewissen Umständen wirken Gasionen als Kondensationskerne, so daß ihre Gegenwart die Bildung einer Wolke verursacht, in welcher jedes Tröpfchen voraussichtlich ein freies Ion enthält. Wenn daher die elektrische Ladung eines Tröpfchens in einer solchen Wolke bestimmt wird, so kann man das Resultat als den Wert der Ionenladung betrachten.

Die Masse der eine Wolke bildenden Tröpfchen kann durch Messung ihrer Fallgeschwindigkeit bestimmt werden. Die Beziehung zwischen dem Radius einer kleinen Wasserkugel und ihrer Fallgeschwindigkeit in einem Gase unter dem Einfluß der Gravitation ist durch die Gleichung von Sir G. G. Stokes gegeben:

$$v = \frac{2}{9} \frac{g a^2}{\mu},$$

wo

$v$ = Fallgeschwindigkeit der Kugel,
$g$ = Beschleunigung der Schwere,
$a$ = Radius der Wasserkugel,
$\mu$ = Reibungskoeffizient des Gases.

Diese Gleichung ermöglicht die Bestimmung der Größe und somit der Masse der eine Wolke bildenden Tröpfchen. Alle bisher ausgeführten experimentellen Bestimmungen der Ionenladung fußen auf dieser Methode, die Masse der eine Wolke bildenden Tröpfchen zu bestimmen.

Die erste Bestimmung dieser Art wurde 1897 von J. S. Townsend (Phil. Mag. Febr. 1898) ausgeführt. Er fand, daß durch Elektrolyse warmer verdünnter Lösungen erhaltener Sauerstoff oder Wasserstoff elektrisch geladen war und daß sich darin nach dem Durchgang durch Wasser eine Wolke bildete. Das Gewicht der Wolke in einem be-

kannten Gasvolumen erhielt er durch Absorption in gewogenen Trockenröhren und das Gewicht der einzelnen die Wolke bildenden Tröpfchen aus ihrer Fallgeschwindigkeit im Gase. Das Gesamtgewicht der Wolke durch das Tröpfchengewicht dividiert ergab die Zahl der Tropfen in der Wolke. Die Ladung der Wolke wurde gemessen, indem man ein bekanntes Volumen in einem isolierten Metallzylinder einschloß und den resultierenden Potentialanstieg beobachtete. Aus der Ladung der Wolke und der Zahl der Tröpfchen wurde die durchschnittliche Ladung auf einem Tropfen berechnet. Die folgenden sind die von Townsend erhaltenen Resultate:

1. Wolke in positiv geladenem Sauerstoff aus verdünnter $H_2SO_4$ . . . . . . . . $2{,}4 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten pro Tropfen;
2. Wolke in negativ geladenem Sauerstoff aus verdünnter $KOH$ . . . . . . . . $2{,}9 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten pro Tropfen;
3. Wolke in positiv geladenem Wasserstoff aus verdünnter $H_2SO_4$ . . . . . . . . $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten pro Tropfen.

Wenn wir annehmen, daß jedes Tröpfchen in Townsends Wolken ein freies Ion enthielt, dann können seine Resultate als eine Bestimmung der Ionenladung angesehen werden. Es muß jedoch bemerkt werden, daß diese Annahme nur durch die Tatsache gerechtfertigt wird, daß die erhaltenen Resultate mit den Werten der Ionenladung übereinstimmen, die man aus den Gesetzen der Elektrolyse und der kinetischen Gastheorie ableitet.

Die erste experimentelle Bestimmung der Ionenladung, bei welcher nachgewiesener Maßen die benutzte Wolke durch die Gegenwart von Ionen im Gase bedingt ist, verdanken wir Prof. J. J. Thomson (Phil. Mag., Dez. 1898). Er maß die Ladung der Ionen, die in Luft oder Wasserstoff durch Röntgenstrahlen erzeugt wurden, indem er die von C. T. R. Wilson entdeckte Tatsache verwertete, daß in einem feuchten Gas, welches Ionen enthält, durch eine einen gewissen Betrag überschreitende, sehr plötzliche Ausdehnung Kondensation des Wasserdampfes an den Ionen stattfindet und eine Wolke sich bildet. Die Wassermenge in der Wolke wurde aus dem Betrag der plötzlichen Ausdehnung, die Masse der die Wolke bildenden Tröpfchen aus ihrer Fallgeschwindigkeit unter dem Einfluß der Gravitation berechnet und aus diesen Daten erhielt man die Tröpfchenzahl in der Wolke. Die von der Wolke mitgeführte Ladung wurde durch Messung des Stromes

beurteilt, der unmittelbar vor der Bildung der Wolke im Gase durch ein sehr kleines Potentialgefälle erzeugt wurde. Wenn $i$ die Stromdichte im Gase ist, $n$ die Zahl der positiven oder negativen Ionen pro ccm, $k_1$ die Geschwindigkeit der positiven Ionen für 1 Volt/cm und $k_2$ diejenige der negativen Ionen, dann haben wir:

$$i = Xne(k_1 + k_2),$$

wo $X$ das Potentialgefälle und $e$ die Ionenladung ist. Nun ist $k_1$ und $k_2$ für feuchte Gase bekannt, so daß die Bestimmung von $i$ und $X$ die Größe $ne$ liefert. $2n$ ist aber auch die Tröpfchenzahl in der Wolke unter der Annahme, daß jedes Ion ein Tröpfchen liefert, folglich kann $e$ hieraus bestimmt werden. Auf diese Weise erhielt J. J. Thomson die folgenden Resultate:

| | Durchschnittliche Ladung pro Tröpfchen |
|---|---|
| Wolke in durch Röntgenstrahlen ionisierter Luft . . . . . . . . . . . . . | $6{,}5 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten, |
| Wolke in durch Röntgenstrahlen ionisiertem Wasserstoff . . . . . . . . . . . | $6{,}8 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten. |

Nach einer ähnlichen Methode bestimmte J. J. Thomson (Phil. Mag., Dez. 1899) die Ladung der negativen Ionen, welche von Zink unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht ausgesandt werden. Das mittlere Resultat war $6{,}8 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten pro Tröpfchen.

J. J. Thomson (Phil. Mag., März 1903) hat mit einem verbesserten Apparat nach derselben Methode auch die Ladung der Ionen bestimmt, die in Luft durch Radiumstrahlen erzeugt werden. Er erhielt als Resultat $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten.

In letzterer Abhandlung zeigte er, daß in seinen früheren Bestimmungen die Ausdehnung des Gases nicht genügend war, um an allen Ionen Kondensation zu erzeugen, so daß infolgedessen ein zu großer Wert der Ladung eines Ions erhalten wurde. Es darf deshalb angenommen werden, daß die Zahl $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ der Wahrheit näher kommt als $6{,}5 \cdot 10^{-10}$.

1903 berichtete der Verfasser (Phil. Mag., Apr. 1903) über die nach einer neuen Methode ausgeführte Bestimmung der Ladung von Ionen, die in feuchter Luft durch Röntgenstrahlen erzeugt wurden. Durch plötzliche Ausdehnung wurde eine Wolke erzeugt und ihre Fallgeschwindigkeit $v_1$ beobachtet: aus dieser wurde wie bei J. J. Thomson und Townsend die Tröpfchenmasse $m$ berechnet.

Dann wurde die Fallgeschwindigkeit der Wolke in einem vertikalen elektrostatischen Felde von ungefähr 2000 Volt/cm bestimmt.

Die Geschwindigkeit eines Tröpfchens ist proportional der auf dasselbe wirkenden Kraft; wenn $v_1$ die Fallgeschwindigkeit der Tröpfchen bei Abwesenheit des elektrischen Feldes ist und $v_2$ die Fallgeschwindigkeit in einem vertikalen elektrischen Feld von der Stärke $X$, so ist folglich:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{mg + Xe},$$

wo

$m =$ Masse eines Tröpfchens,
$g =$ Beschleunigung der Schwere,
$e =$ Ladung eines Tröpfchens.

Da $m$ aus $v_1$ berechnet werden kann, so kann man mittels obiger Gleichung $e$ aus $v_1$ und $v_2$ erhalten. Das mittlere Resultat nach dieser Methode war $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten.

Das Resultat des Verfassers ist somit in sehr guter Übereinstimmung mit dem letzten Resultat von J. J. Thomson, welches dieser nach einer ganz verschiedenen Methode erhielt.

In der folgenden Tabelle sind alle bisher erhaltenen Resultate zusammengestellt:

| Beobachter | Gas | Erzeug. d. Ionen | $e$ |
|---|---|---|---|
| Townsend, Phil. Mag. Feb. 1898 | Sauerstoff | Entwickl. a. $H_2SO_4$ | $+2{,}4 \cdot 10^{-10}$ *e.s.* |
| „ „ „ „ „ | „ | „ „ $KOH$ | $-2{,}9 \cdot 10^{-10}$ |
| „ „ „ „ „ | Wasserstoff | „ „ $H_2SO_4$ | $+1{,}5 \cdot 10^{-10}$ |
| J. J. Thomson, „ „ Dez. 1898 | Luft | Röntgenstrahl. | $+6{,}5 \cdot 10^{-10}$ |
| „ „ „ „ „ | Wasserstoff | „ | $\pm 6{,}8 \cdot 10^{-10}$ |
| „ „ „ Dez. 1899 | Ion. v. Zink | Ultraviol. Licht | $-6{,}8 \cdot 10^{-10}$ |
| „ „ „ März 1903 | Luft | Radiumstrahl. | $\pm 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ |
| H. A. Wilson, „ „ April 1903 | Luft | Röntgenstrahl. | $-3{,}1 \cdot 10^{-10}$ |

Es wurde experimentell von Townsend (Phil. Trans. **193**, 129, 1899) gezeigt, daß die Ladung der auf verschiedenen Wegen erzeugten Gasionen in jedem Falle gleich der Ladung auf dem Wasserstoffion bei der Elektrolyse ist. Dieses wichtige Resultat ermöglicht die Berechnung der Anzahl $N$ der in 1 ccm eines Gases unter den Normalverhältnissen des Druckes und der Temperatur enthaltenen Moleküle. Die wohlbekannten Tatsachen der Elektrolyse der Lösungen führen zu der Gleichung $NC = 1{,}22 \cdot 10^{10}$, wo $C$ die Ladung auf einem Wasserstoffion in einer Lösung ist. Folglich haben wir, da $C = e$ und $e = 3 \cdot 10^{-10}$ ist:

$$N = \frac{1,2 \cdot 10^{10}}{3 \cdot 10^{-10}} = 4 \cdot 10^{19}.$$

Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit dem wahrscheinlichsten Werte von $N$, den man mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus den besten Werten für den Radius der molekularen Wirkungssphäre findet.

Wir dürfen somit schließen, daß der Wert $3 \cdot 10^{-10}$ *e.s.*-Einheiten nicht weit von der Wahrheit entfernt sein kann, da er sich in guter Übereinstimmung befindet sowohl mit den Resultaten mehrerer unabhängiger, nach verschiedenen Methoden ausgeführter Versuchsserien, als auch mit den auf die kinetische Theorie der Gase sich gründenden Resultaten.

Trinity College, Cambridge, 22. April 1904.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Bestelmeyer.)

(Eingegangen 20. April 1904.)

# Die Kondensation des Wasserdampfes an Ionen und ihre Bedeutung für die Physik der Atmosphäre.

Von **H. Gerdien.**

Literatur.

Coulier, Über eine neue Eigenschaft der Luft. Journ. de pharmacie et de chimie (4) 22, 165, 1875.

J. Aitken, Über Staub, Nebel und Wolken. Trans. Roy. Soc., Edinb. 30, 337, 1881; Über einige Begleiterscheinungen der Nebelbildung. Proc. Roy. Soc., London 51, 408, 1892.

R. v. Helmholtz, Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen. Wied. Ann. 27, 527, 1886; Versuche mit einem Dampfstrahl. Wied. Ann. 32, 1, 1887.

P. Lenard und M. Wolff, Über Zerstäuben der Körper durch das ultraviolette Licht. Wied. Ann. 37, 443, 1889.

R. v. Helmholtz und F. Richarz, Über die Einwirkung chemischer und elektrischer Prozesse auf den Dampfstrahl und über die Dissoziation der Gase, insbesondere des Sauerstoffs. Wied. Ann. 40, 161, 1890.

Sh. Bidwell, Die Elektrisierung eines Dampfstrahls. Phil. Mag. (5) 29,

158, 1890; Dampf und elektrische Entladung. Elektrotech. Zeitschr. **12**, 364, 1891.

J. J. Thomson, Über die Wirkung von Elektrisierung und chemischer Reaktion auf einen Dampfstrahl und von Wasserdampf auf die Entladung der Elektrizität durch Gase. Phil. Mag. (5) **36**, 313, 1893; Über die elektrische Ladung der durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen. Phil. Mag. **46**, 528, 1898; Über die Massen der Ionen in Gasen bei niedrigen Drucken. Phil. Mag. **48**, 547, 1899.

F. Richarz, Über Wirkung der Röntgenstrahlen auf den Dampfstrahl. Wied. Ann. **59**, 592, 1896.

J. Precht, Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen. Wied. Ann. **61**, 330, 1897.

J. S. Townsend, Über Elektrizität in Gasen und die Bildung von Wolken in geladenen Gasen. Proc. Cambr. Soc. **9**, 244, 1897; Elektrische Eigenschaften von neu hergestellten Gasen. Proc. Cambr. Soc. **9**, 345, 1898; Phil. Mag. **45**, 125, 1898.

P. Lenard, Über die elektrische Wirkung der Kathodenstrahlen auf atmosphärische Luft. Wied. Ann. **63**, 253, 1897; Über die Wirkungen des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper. Ann. d. Phys. **1**, 486, 1900; Über die Elektrizitätszerstreuung in ultraviolett durchstrahlter Luft. Ann. d. Phys. **3**, 298, 1900.

C. T. R. Wilson, Die Kondensation von Wasserdampf in Gegenwart von staubfreier Luft und anderen Gasen. Proc. Roy. Soc., London **61**, 240, 1897; Phil. Trans. A. **189**, 265, 1897; Über die Erzeugung einer Wolke durch die Wirkung des ultravioletten Lichts auf feuchte Luft. Proc. Cambr. Soc. **9**, 392, 1898; Über die Kerne für die Kondensation, die in Gasen durch die Wirkung der Röntgenstrahlen, Uranstrahlen, des ultravioletten Lichts und andere entstehen. Proc. Roy. Soc., London **64**, 127, 1898; Phil. Trans. A. **192**, 403, 1899; Die relative Wirksamkeit der positiv und negativ geladenen Ionen als Kondensationskerne. Proc. Roy. Soc., London **65**, 289, 1899; Phil. Trans. A. **193**, 289, 1900; Atmosphärische Elektrizität. Nature **62**, 149, 1900.

J. H. Vincent, Die Wirkung von ultraviolettem Licht auf feuchte Luft. Proc. Cambr. Soc. **12** (4), 305, 1903.

C. Barus, Der Durchgang von ionisierten Ausdünstungen von Phosphor durch Luft und andere Medien. Phys. Rev. **10**, 257, 1900; Die Absorption der ionisierten Phosphoremanation in Röhren. Phil. Mag. (6) **2**, 40, 1901; Experiments with ionised air. Smithsonian contributions No. 1309. Washington 1901; Über den Einfluß der Temperatur und der Feuchtigkeit auf die Phosphoremanation und über einen Unterschied im Verhalten der Kondensationskerne (Nuclei) und der Ionen. Sill. Journ. (4) **12**, 327, 1901; Über den Wechsel der Farben wolkiger Kondensation mit der Zahl der wirksamen Kerne und über die Wirkung eines elektrischen Feldes. Phil. Mag. (5) **1**, 572, 1901.

W. Lemme, Über die Wirkung der Ionen auf den Dampfstrahl und die Größe der von ihnen mitgeführten Ladungen. Dissert. Greifswald 1901; Nachtrag: Versuche zur Bestimmung der Größe der Tropfen, welche

durch die Einwirkung der Elektrisierung im Dampfstrahl erzeugt werden. Mitteilgn. d. naturw. Vereins f. Neuvorpommern u. Rügen **33**, 1901.
F. Richarz und R. Schenck, Über Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons. Berl. Ber. **52**, 1102, 1903.
J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902, S. 377 ff. (Tropfenbildung an Ionen.)
J. Hann, Lehrbuch der Meteorologie. Leipzig 1901. V. Buch: Die atmosphärischen Störungen, S. 485 ff.
A. Sprung, Lehrbuch der Meteorologie. Hamburg 1885.
R. Börnstein, Leitfaden der Wetterkunde. Braunschweig 1901.
R. Assmann und A. Berson, Wissenschaftliche Luftfahrten. 3 Bde. Braunschweig 1899—1900.
W. v. Bezold, Theoretische Schlußbetrachtungen in obigem Werk. 3. Bd. S. 301 ff.; Zur Thermodynamik der Atmosphäre III. Berl. Ber. **29**, 364, 1890.
W. Köppen, Der Gewittersturm vom 9. August 1881. Ann. d. Hydrogr. **10**, 595 und 714, 1882; Met. Zeitschr. **19**, 12, 1884.
H. Hergesell, Veröffentlichungen der internationalen Kommission für wissenschaftliche Luftschiffahrt. Straßburg i. E. 1901—1903.
H. Ebert, Aspirationsapparat zur Bestimmung des Ionengehaltes der Atmosphäre. Phys. Zeitschr. **2**, 662, 1901; Illustr. aeron. Mittlgn. Heft 4, 1902.
G. Lüdeling, Luftelektrische Zerstreuungs- und Staubmessungen auf den internationalen Ballonfahrten vom 2. April und 7. Mai 1903. Illustr. aeron. Mittlgn. Heft 10, 1903.
J. Elster u. H. Geitel, Beobachtungen über die Eigenelektrizität der atmosphärischen Niederschläge. Terr. Magn. **4**, 15, 1899.
V. Conrad, Einige Bemerkungen zur Wolkenelektrizität. Wien. Ber. **3**, IIa, 341, 1902.
H. Gerdien, Registrierung der Niederschlagselektrizität im Göttinger Geophysikalischen Institut. Münchn. Ber. **33**, Heft 2, 1903; Phys. Zeitschr. **4**, 837, 1903; Die absolute Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der spezifischen Ionengeschwindigkeit in der Atmosphäre. Phys. Zeitschr. **4**, 632, 1903: Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der freien Atmosphäre bei 4 Ballonfahrten. Gött. Nachr. 1903, Heft 6.

**Sättigung und Übersättigung.** Erniedrigt man schnell die Temperatur von gesättigtem Wasserdampf, so tritt an den Wänden des umschließenden Gefäßes Kondensation ein, wenn die Wände ebenfalls unter die Temperatur des gesättigten Dampfes abgekühlt werden. Im Inneren des Dampfvolumens kann, wenn die Wirkung gewisser Agentien ausgeschlossen wird, weitgehende Übersättigung stattfinden. W. Thomson hat die Ursache dieser Erscheinung erschlossen: er fand, daß die Dampfspannung über einer konvex gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche größer sein muß als über einer ebenen, mit dem Dampf im

Gleichgewicht befindlichen. Solange also ein Flüssigkeitströpfchen in Berührung mit dem gesättigten Dampf ist, muß an seiner Oberfläche die Verdampfung andauern bis zur völligen Aufzehrung des Tröpfchens.

Dieser Verdampfungsprozeß kann durch eine Reihe von Mitteln verhindert werden. Kleine feste Körper, die in dem Dampfe suspendiert sind, müssen als Kondensationskerne dienen können, sofern sie schwach gekrümmte oder ebene Oberflächenteile besitzen; in gleicher Weise müssen auch feste Partikel oder Tröpfchen von Flüssigkeiten sowie Gase wirken, die durch Lösung oder chemische Bindung mit dem Wasserdampf in Reaktion treten.

**Staubteilchen als Kondensationskerne.** Im Jahre 1874 entdeckte Coulier, daß man in mit Wasserdampf gesättigter Luft, die man in einer Flasche komprimiert und durch plötzliche Expansion abkühlt, nebelartige Kondensation hervorrufen kann, falls die zu diesem Experiment verwendete Luft Staubteilchen u. dergl. enthält. Es gelang ihm, durch wiederholte Expansion die Kondensationskerne niederzuschlagen oder sie beim Füllen der Flasche mit Luft durch ein Wattefilter zurückzuhalten. Aus der Färbung, die der Nebel zeigte, schloß er auf die Anzahl der in der untersuchten Luftprobe enthaltenen Kondensationskerne und benutzte sein Verfahren zur Schätzung des Staubgehaltes der Atmosphäre bei verschiedenen Wetterlagen. J. Aitken hat die adiabatische Expansion gesättigter Luft zur Konstruktion seines Staubzählers benutzt, der es gestattet, quantitativ den Staubgehalt der Luft zu bestimmen, indem man mittels eines Mikroskops die aus einem gemessenen Luftquantum auf einer Glasteilung niedergeschlagenen Tröpfchen zählt.

**Dampfstrahl-Phänomen.** Ein bequemes Mittel zur qualitativen Untersuchung der Wirkung von Kondensationskernen bildet ein Dampfstrahl, den man aus einer engen Öffnung in ein weiteres Rohr eintreten läßt, das zweckmäßig mit einem seitlichen Ansatzrohr zur Zuführung der zu untersuchenden Gase versehen ist. Beim Austritt des Dampfstrahls aus der engen Öffnung in das Rohr von größerem Querschnitt findet adiabatische Expansion und somit Abkühlung des ausströmenden Dampfes statt; enthält nun die durch das seitliche Ansatzrohr zuströmende Luft Kondensationskerne, so zeigt das Aussehen des Dampfstrahls eine auffallende Änderung, die P. Lenard folgendermaßen beschreibt: „Die sonst nebelige und verwaschene Gestalt des Strahles wird wolkig und besser begrenzt und sein sonst mattes Grau geht in schimmernde Farben oder gar helles Weiß über, Veränderungen, welche

dem etwas geübten Auge bei zweckmäßiger Beleuchtung sehr auffällig sind."

Mittels des Dampfstrahles gelang es R. v. Helmholtz im Jahre 1886 ein neues Phänomen, die Erzeugung von Kondensationskernen durch elektrische Entladungen, aufzufinden; in Gemeinschaft mit F. Richarz hat er diesen Vorgang wie auch die Wirkung chemischer Reaktionen auf den Dampfstrahl eingehend untersucht. F. Richarz hat den Nachweis erbracht, daß auch die Röntgenstrahlung imstande ist, Kondensationskerne hervorzubringen; die gleiche Wirkung zeigen nach P. Lenard Kathodenstrahlen, ultraviolettes Licht und die durch lichtelektrische Zerstreuung erzeugten Ionen (Lenard und Wolff). Die Emanation des Phosphors hat C. Barus bezüglich ihres Kondensationsvermögens untersucht; auch frisch bereitete, besonders durch Elektrolyse gewonnene Gase enthalten Kondensationskerne, deren Masse und Ladung J. S. Townsend bestimmt hat. Die Wirkung der von radioaktiven Substanzen ausgehenden Strahlung auf übersättigten Dampf ist von C. T. R. Wilson nachgewiesen worden.

**Die Ionen als Kondensationskerne.** In der Mehrzahl der angeführten Fälle wird man schon aus diesen rein qualitativen Versuchen schließen dürfen, daß die hier auftretenden Kondensationskerne identisch sind mit den freien Ionen, welche die Elektrizitätsleitung in Gasen vermitteln, sei es nun, daß sie durch Ionenstoß, oder durch Röntgen- und Kathodenstrahlen oder durch ultraviolettes Licht erzeugt sind.

**Andere geladene und ungeladene Kondensationskerne.** Im letzten Falle ist es nach den Resultaten von C. T. R. Wilson und J. H. Vincent nicht ausgeschlossen, daß außer Ionen noch durch sekundäre chemische Wirkungen (Bildung von $H_2 O_2$) Kondensationskerne erzeugt werden; J. H. Vincent fand nämlich, daß durch ultraviolettes Licht schon in Luft von 90 Proz. relativer Feuchtigkeit Kondensation hervorgerufen werden kann und daß die entstandenen Nebeltröpfchen durch ein elektrisches Feld in positiv geladene, negativ geladene und ungeladene geschieden werden können. Die Eigenschaften der von der Phosphoremanation gebildeten Kondensationskerne sind noch nicht hinreichend sichergestellt; für die in frisch hergestellten Gasen vorkommenden Kondensationskerne konnte J. S. Townsend eine elektrische Ladung feststellen, deren Größe sehr gut mit derjenigen des Elementarquantums übereinstimmte. Die spezifische (im elektrischen Felde 1 Volt/cm) Geschwindigkeit dieser Kerne fand er bei Wasserstoff = $^1/_{28}$ cm/min, bei Sauerstoff = $^1/_{45}$ cm/min — also von einer ganz anderen Größenordnung als die der gewöhnlichen Gasionen; es ist bemerkenswert, daß

auch die an diesen Kernen kondensierten Wolken mit ungesättigtem Dampf im Gleichgewicht sind. Im folgenden sollen nur diejenigen elektrisch geladenen Kondensationskerne betrachtet werden, die durch die quantitativen Untersuchungen von C. T. R. Wilson mit Sicherheit als Gasionen identifiziert werden konnten.

**Die quantitativen Arbeiten von C. T. R. Wilson.** J. J. Thomson hatte darauf hingewiesen, daß es von größter Wichtigkeit für die Erklärung der elektrischen Erscheinungen bei atmosphärischen Niederschlägen wäre, zu untersuchen, ob vielleicht den positiven Ionen eine von der der negativen Ionen verschiedene Wirksamkeit bei Kondensationsvorgängen zukommt. Dieser Untersuchung hat sich C. T. R. Wilson in einer Reihe von Experimentalarbeiten unterzogen, deren Resultate die Grundlage für die Erklärung der mit atmosphärischen Niederschlägen verbundenen elektrischen Phänomene bilden. Seine zur Erzielung quantitativer Ergebnisse vorzüglich geeignete Methode war folgende.

In einem Glasgefäß konnte ein mit Wasserdampf gesättigtes Luftvolumen $v_1$ adiabatisch bis zu dem Volumen $v_2$ ausgedehnt werden; besondere Vorrichtungen gestatteten es, das Verhältnis $\frac{v_2}{v_1}$, das als Maß für die Übersättigung dienen kann, genau zu messen. Ein Teil des Gefäßes (cloud-chamber) diente zur Beobachtung der bei plötzlicher Expansion auftretenden Kondensation; auf diesen Teil des Gefäßes konnten die verschiedenen zur Untersuchung kommenden Ionisatoren einwirken. Um die Wirksamkeit der beiden Ionenarten getrennt untersuchen zu können, ließ C. T. R. Wilson den Ionisator nur auf eine dünne Schicht des Gasvolumens in unmittelbarer Nähe der einen Platte eines Plattenkondensators wirken, der mittels einiger Elemente geladen erhalten wurde. War z. B. die Platte in der Nachbarschaft der stark ionisierten Gasschicht positiv geladen, so wurden die in der dünnen Schicht erzeugten negativen Ionen schon nach Durchlaufen eines Weges, der im Maximum gleich der Schichtdicke sein konnte, an der Platte niedergeschlagen; die positiven Ionen mußten dagegen bis zu der weiter entfernten negativ geladenen Platte wandern und erfüllten so den größten Bruchteil des zwischen den Kondensatorplatten liegenden Luftvolumens. Bei der angenommenen Schaltung kamen also die positiven Ionen zur Untersuchung. In den vorbereitenden Versuchen war die Trennung beider Ionenarten noch nicht durchgeführt; diese Arbeiten sollten nur Aufklärung darüber erbringen, ob die von verschiedenen Ionisatoren erzeugten Kondensationskerne die gleichen sind. Als Wil-

son staubfreie gesättigte Luft ohne einen äußeren Ionisator der Expansion unterwarf, erhielt er bei der $\frac{v_2}{v_1} = 1{,}25$ entsprechenden Übersättigung regenartige Kondensation; diese blieb bestehen, bis bei $\frac{v_2}{v_1} = 1{,}38$ dichte nebelartige Kondensation eintrat. Benutzte er statt der spontanen Ionisation des Gases die durch Röntgen- oder Uranstrahlen erzeugte Ionisation, so traten die entsprechenden Stufen der Kondensation nur mit größerer Intensität bei den gleichen Werten von $\frac{v_2}{v_1}$ auf. Mit den durch lichtelektrische Zerstreuung an polierten Metalloberflächen erzeugten Ionen konnte er nur bei $\frac{v_2}{v_1} = 1{,}25$ Kondensation erzielen, bei $\frac{v_2}{v_1} = 1{,}38$ trat keine Verstärkung der Nebelbildung ein. Bedenkt man, daß durch die lichtelektrische Wirkung nur negative Ionen in das Gas entsandt werden, so mußte schon diese Beobachtung auf einen Unterschied im Verhalten der positiven und negativen Ionen gegenüber den Kondensationsvorgängen hindeuten. Bei der Ionisierung durch ultraviolettes Licht zeigten die erhaltenen Kondensationskerne Eigenschaften, die in einigen Punkten deutliche Unterschiede gegen die bisher untersuchten Ionen erkennen ließen. Bei sehr starker Durchstrahlung trat bereits in ungesättigten Gasen Kondensation ein, auch ließen sich Kerne nachweisen, die entweder überhaupt keine Ladung trugen oder infolge großer Masse eine sehr kleine spezifische Geschwindigkeit besaßen. Die zur Kondensation erforderliche Übersättigung ist von der Dauer der Einwirkung des ultravioletten Lichts abhängig, sie nimmt mit wachsender Zeit ab. Nur bei sehr schwacher ultravioletter Strahlung konnte Wilson bei den gleichen Werten der Übersättigung Kondensation nachweisen, die für die durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen charakteristisch waren. In Wasserstoff konnten ohne Übersättigung durch ultraviolettes Licht keine Kondensationsvorgänge erzeugt werden. Auch durch Sonnenlicht, das durch Glas hindurchgegangen war, konnten Kerne erzeugt werden, die ähnlich den Ionen erst bei hoher Übersättigung Kondensation hervorriefen. Die durch Ionenstoß erzeugten Ionen zeigten sich auch durch ihr Verhalten gegenüber den Kondensationsvorgängen als verschieden von den durch sekundäre Ionisatoren erzeugten.

Das Verfahren Wilsons ist als eine äußerst empfindliche Methode zum Nachweis von Ionen zu betrachten; man kann an jedem vorhandenen Ion durch Übersättigung einen Tropfen erzeugen und es so sichtbar machen,

während der elektrometrische Nachweis infolge der geringen Größe des Elementarquantums der Ladung erst bei verhältnismäßig starken Ionisationen gelingt. In der Tat konnte Wilson so einen neuen Ionisator entdecken, der zwar äußerst schwach, immerhin aber mittels der Methode der Übersättigung nachweisbar ionisierend wirkt: er fand, daß blankgeputzte Metalloberflächen auch unter Ausschluß von ultraviolettem Licht in dem umgebenden Gase Ionen erzeugen.

Nach diesen vorbereitenden Arbeiten wandte sich Wilson dazu, die Wirksamkeit der positiven und negativen Ionen getrennt zu untersuchen. Zunächst wurde die oben beschriebene Versuchsanordnung benutzt, die es gestattet, wesentlich eine Ionenart in Abwesenheit der anderen der Übersättigung auszusetzen. Da zeigte es sich, was nach den Vorversuchen mit den lichtelektrisch zerstreuten Ionen zu erwarten war, daß bei einer etwa vierfachen Übersättigung, entsprechend $\frac{v_2}{v_1} = 1{,}25$ die Kondensation an den negativen Ionen einsetzt und daß erst bei einer etwa sechsfachen Übersättigung, entsprechend $\frac{v_2}{v_1} = 1{,}38$ auch an den positiven Ionen Kondensation erfolgt. Durch eine andere Versuchsanordnung konnten innerhalb des gleichen Gefäßes beide Ionenarten nebeneinander untersucht werden; so wurde der Nachweis erbracht, daß oberhalb der sechsfachen Übersättigung die Wirksamkeit beider Ionenarten die gleiche ist. Bei diesen Versuchen waren Röntgenstrahlen als Ionisator in Gebrauch; weitere Versuche bezogen sich auf die von ultraviolettem Licht erzeugten Kondensationskerne, die nach früheren Erfahrungen ein von dem der gewöhnlichen Gasionen abweichendes Verhalten zeigten. Läßt man nämlich nach der Ionisierung durch Röntgenstrahlen ein elektrisches Feld auf das Gasvolumen wirken, so werden in kurzer Zeit die vorhandenen Ionen an die Elektroden getrieben und bei der nachfolgenden Expansion tritt keine Nebelbildung ein. Läßt man dagegen ultraviolettes Licht auf das Gas ionisierend wirken, schaltet dann den Ionisator aus und erzeugt in dem Gase ein starkes elektrisches Feld, so tritt selbst nach erheblicher Dauer der Feldwirkung bei nachfolgender Expansion Nebelbildung ein; der zugehörige Wert von $\frac{v_2}{v_1}$ ist wieder 1,25. Zur Erklärung dieses Vorganges kann man annehmen, daß die durch ultraviolettes Licht erzeugten Kondensationskerne Ionen von äußerst geringer spezifischer Geschwindigkeit sind (schätzungsweise $^1/_{4000}$ cm/sec. im Felde 1 Volt/cm) oder man kann mit Wilson die

Annahme machen, daß durch die Expansion selbst Ionen erzeugt werden, wodurch die Übereinstimmung in dem Werte von $\frac{r_2}{r_1}$ verständlich werden würde.

**Hypothesen zur Kondensation an Ionen.** Die Frage nach dem Mechanismus, der der Wirkung der Ionen als Kondensationskerne zugrunde liegt, läßt sich noch nicht mit Sicherheit beantworten. Wir wissen, daß zwischen einem Ion und den Molekülen von festen, flüssigen und gasförmigen Körpern Kontaktkräfte wirksam sind. Nun ist zur Erzeugung einer Tropfenoberfläche in einem Gase eine Energiezufuhr notwendig, die durch die Oberflächenspannung bedingt ist und mit abnehmendem Tropfenradius wächst. Vielleicht ist noch eine weitere Energiezufuhr zur Erzeugung einer elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche des Tropfens erforderlich. Die Kontaktkraft des Ions gegen eine Flüssigkeitsoberfläche repräsentiert nun potentielle Energie und es ist denkbar, daß auf der Zufuhr dieser Kontaktenergie die Wirksamkeit der Ionen als Kondensationskerne beruht. Inwiefern das Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht auf der Flüssigkeitsoberfläche zur Erklärung des Unterschiedes in der Wirksamkeit der positiven und negativen Ionen als Kondensationskerne herangezogen werden kann, läßt sich zurzeit noch nicht übersehen; vermutlich bestehen auch innere Zusammenhänge zwischen dieser Eigenschaft der Ionen und der von Lenard entdeckten Elektrisierung der Gase durch bewegte Flüssigkeitsoberflächen. Vielleicht besteht auch zwischen der Tatsache, daß die spezifische Geschwindigkeit der negativen Ionen in Gasen durch Hinzutreten von Wasserdampf in stärkerem Maße vermindert wird als die der positiven, und dem Unterschied in der Kernwirkung der Ionenarten ein Zusammenhang.

**Anwendung der Kondensation an Ionen.** Die von C. T. R. Wilson untersuchte Kernwirkung der Ionen bei der Kondensation des übersättigten Wasserdampfes hat eine wichtige Anwendung bei den Arbeiten von J. S. Townsend und J. J. Thomson gefunden, deren Ziel die Bestimmung der Ladung des einzelnen Ions, des Elementarquantums war. Eine nicht weniger wichtige Rolle spielt zweifellos die Kondensation des Wasserdampfes an Ionen in der Erdatmosphäre; wie weit sich nach den vorliegenden Beobachtungen über die Eigenladung der atmosphärischen Niederschläge jetzt schon ein Überblick über diesen Komplex von Phänomenen geben läßt, soll im folgenden dargelegt werden.

**Sättigung und Kondensation in der Atmosphäre.** In der Atmosphäre wird die zur Sättigung und Übersättigung erforderliche Abkühlung durch eine Reihe verschiedener Ursachen herbeigeführt, von denen die wegen ihrer intensiven Wirkung wichtigste die adiabatische Expansion der Luft in aufsteigenden Luftströmen ist. Zwar erfolgt die Expansion in der Atmosphäre in der Regel nicht mit der Geschwindigkeit, die wir im Laboratorium erzeugen können, dennoch ist sie im wesentlichen als adiabatische zu bezeichnen, sofern Luftströme großen Querschnitts in Betracht kommen, für deren Inneres während der Expansion kein merklicher Wärmeaustausch mit der Außenwelt stattfinden kann. Aufsteigende Luftbewegung auf großen Querschnitten findet statt in den riesigen Luftwirbeln, die als barometrische Depressionen über die Erde hinwegwandern. Mehr lokale aufsteigende Luftströme von kleinerem Querschnitt aber weit größerer Vertikalgeschwindigkeit kommen vor bei der Bildung der sommerlichen Cumulus-Wolken und in den zum Teil recht ausgedehnten Luftwirbeln mit horizontaler Wirbelachse, die an gewissen Stellen des Herrschaftsbereiches einer Depression auftreten und die unter dem Namen Böen zusammengefaßt werden; erfahrungsgemäß führen diese beiden letztgenannten aufsteigenden Luftströme zu den intensivsten elektrischen Phänomenen der Erdatmosphäre, den Gewittern. Es ist hier nicht der Ort, die Existenzbedingungen vertikaler Luftströme ausführlich darzulegen, es kann sich hier nur darum handeln, ihre für die Niederschlagsbildung wichtigsten Eigenschaften anzuführen. Die Thermodynamik der Atmosphäre lehrt, daß indifferentes (auch adiabatisches genannt) Gleichgewicht in den unteren Schichten vorhanden ist, sobald die Temperatur um etwa $1^0$ C für je 100 m Erhebung abnimmt. Ist ein solcher Temperaturgradient vorhanden, so kann ein Luftvolumen, das von der unteren Grenze dieses Temperaturgradienten aufzusteigen beginnt, ohne weitere Energiezufuhr bis zur oberen Grenze der Schicht vordringen, in welcher der adiabatische Temperaturgradient herrscht. Ist über dieser Schicht eine andere mit geringerer Temperaturabnahme oder gar Temperaturzunahme vorhanden, so wirkt diese dem weiteren Vordringen des aufsteigenden Luftstroms entgegen. Zu großen vertikalen Geschwindigkeiten kommt es insbesondere, wenn in dem aufsteigenden Luftquantum Sättigung infolge der adiabatischen Ausdehnung eintritt und durch die gebildeten Tropfen ein Absorptionsschirm für die Sonnenstrahlung geschaffen wird. Die Luft, in der die kondensierten Tröpfchen schweben, war bisher, soweit der adiabatische Temperaturgradient herrschte, in jeder Höhe im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Schon durch die Auf-

nahme der Kondensationswärme des in ihr enthaltenen Wasserdampfes wurde sie über die Temperatur ihrer Umgebung erwärmt und wird noch weiter erwärmt durch die Absorption der Sonnenstrahlung. Die Folge ist ein mit zunehmender Dichte der entstandenen Wolke immer mehr anwachsender aufsteigender Luftstrom, der unter Umständen eine oder mehrere Stabilitätsschichten durchbrechen kann. Das ist in kurzen Zügen der Vorgang, der sich bei der Bildung von Cumulus-Wolken abspielt; die Vorgänge in Böen sind verwickelter. Auf der Vorderseite des fortschreitenden Wirbels besteht aufsteigende Luftbewegung, die zu Kondensation führt; die Kondensationsprodukte fallen in einem dahinter absteigenden Luftstrom nieder, auf welchen häufig ein zweiter Wirbel analoger Konstitution folgt.

Als untere Grenze der Vertikalkomponente der Geschwindigkeit in ausgedehnten aufsteigenden Luftströmen kann man etwa 0,1 m/sec annehmen; in lokalen aufsteigenden Luftströmen dürfte die Vertikalgeschwindigkeit erheblich größer sein. Man hat aus der Größe von Hagelkörnern, die durch einen aufsteigenden Luftstrom getragen wurden, auf mehrere m/sec schließen können; tatsächlich konnten in einer Cumulus-Wolke gelegentlich einer Ballonfahrt Vertikalgeschwindigkeiten bis zu 6 m/sec gemessen werden.

Zweifellos können in der Atmosphäre durch aufsteigende Luftströme Expansionen von erheblichem Betrage und beträchtlicher Geschwindigkeit vorkommen. Es wird demnach in einem aufsteigenden Luftstrom, in einer von dem vertikalen Temperaturgradienten und dem vorhandenen Wasserdampfgehalt abhängigen Höhe Sättigung eintreten müssen. In den unteren Schichten der Atmosphäre, die für Böen und den Beginn der Cumulus-Bildung ausschließlich in Betracht kommen, ist nach den von J. Aitken und vielen anderen Forschern gesammelten Erfahrungen immer ein derartig großer Staubgehalt vorhanden, daß sicher nach nur geringem Überschreiten der Sättigung zunächst an diesen staubförmigen Kondensationskernen Tropfenbildung eintreten wird. Der aufsteigende Luftstrom kann bei hinreichender Intensität die aus den unteren Schichten der Atmosphäre stammenden Staubteilchen sogar in recht beträchtliche Höhen mitführen; in solchen Fällen wird also selbst in Höhen von 3000 bis 4000 m die Sättigung zunächst nicht merklich überschritten werden können. Es ist hier nicht der Ort, die elektrischen Ladungen der an Staub kondensierten Niederschläge ausführlich zu erörtern; daß solche vorhanden sein dürften, ist sehr wahrscheinlich, da Potentialgefällemessungen in Dunstschichten zum Teil sehr bedeutende räumliche Ladungen angezeigt haben,

deren Ursprung wesentlich auf Adsorption der unter der Wirkung des atmosphärischen Potentialgefälles in die Dunstschichten einwandernden Ionen zu beruhen scheint. Eine merkliche Übersättigung wird in dem aufsteigenden Luftstrom erst statthaben können, wenn durch diese erste Kondensation oder andere Ursachen Mangel an staubartigen Kondensationskernen eingetreten ist.

Von solchen Ursachen soll als wichtigste nur das Vorhandensein einer Stabilitätsschicht über der Region des adiabatischen Temperaturgradienten erwähnt werden. Das Bestehen einer solchen Schicht mit kleiner oder gar abwärts gerichteter Vertikalbewegung der Luft verhindert das Vordringen der staubhaltigen Luftmassen des aufsteigenden Luftstromes in die höheren Schichten und führt nahezu staubfreie Luft aus der Höhe herab. Wird nun bei starker Sonnenstrahlung die Stabilitätsschicht von einem aufsteigenden Luftstrome durchbrochen, der schon durch eine erste Kondensation größtenteils seines Staubgehaltes beraubt wurde, so kann in der Tat starke Übersättigung eintreten — besonders, wenn der Luftstrom nach Durchbrechung der Stabilitätsschicht wieder auf eine Schicht mit adiabatischem Temperaturgefälle stößt. Dann wird schnell die vierfache Übersättigung erreicht werden können, bei der die Kondensation an den negativen Ionen einsetzt. Nach den Messungen von H. Ebert, G. Lüdeling und dem Verfasser hat man in der Höhe von 4000—5000 m mit einem Ionengehalt zu rechnen, der etwa einer elektrostatischen Einheit im cbm entspricht, d. h. mit rund $3{,}10^9$ Ionen im cbm. Es ist also eine zu dichter Wolkenbildung geeignete Zahl von Kondensationskernen vorhanden; an den neugebildeten Tröpfchen wird sich bei weiterer Expansion mehr und mehr Wasserdampf kondensieren, so daß diese bald relativ gegen den aufsteigenden Luftstrom zu fallen beginnen. Die positiven Ionen dagegen werden anfänglich merklich keine Geschwindigkeit von erheblichem Betrage relativ gegen den Luftstrom besitzen; erst wenn durch Trennung der positiven und negativen Ionenladungen ein merkliches Feld entstanden ist, werden auch die positiven Ionen gegen den aufsteigenden Luftstrom verzögert werden. Es wird nun offenbar ganz von der Fallgeschwindigkeit der negativ geladenen Kondensationsprodukte und der von dem vorhandenen Felde erzeugten Geschwindigkeit der positiven Ionen abhängen, bis zu welchem Grade eine merkliche Trennung positiver und negativer Ladungen stattfindet. Nimmt man nach den Messungen des Verfassers in 5000 m Höhe eine spezifische Geschwindigkeit der positiven Ionen von rund 3 cm/sec (das Feld in Volt/cm gerechnet) an, so wird selbst bei dem erheblichen

Felde von 30000 Volt/m die relative Geschwindigkeit der positiven Ionen gegen den Luftstrom nur 9 m/sec betragen; schon kleine Regentropfen von 2 mm Durchmesser haben aber in der angenommenen Höhe eine Geschwindigkeit von 8—9 m/sec. Wächst demnach die Tropfen- (bezw. Kern-)Größe noch über diesen Wert, während das Feld seinen Wert beibehält, so tritt in unserem Beispiel schnell Trennung der räumlichen Ladungen ein. Diese muß gesichert und beschleunigt werden, falls in dem mit positiven Ionen erfüllten Bereich der Wasserdampfgehalt bis zur sechsfachen Übersättigung anwächst; dann tritt auch an den positiven Ionen Kondensation ein, ihre vor der Kondensation beträchtliche Geschwindigkeit im elektrischen Felde wird auf einen außerordentlich kleinen Betrag herabgedrückt und ihr Tropfengewicht wird maßgebend für ihre Relativgeschwindigkeit gegen den Luftstrom. Da die Kondensation an den positiven Ionen bei höherer Übersättigung eintritt als an den negativen Ionen, im aufsteigenden Luftstrom also später, so werden die negativ geladenen Kondensationsprodukte zu der Zeit, da auch an den positiven Ionen Kondensation einsetzt, schon merkliches Gewicht und damit eine merkliche Relativgeschwindigkeit gegen den Luftstrom erlangt haben, während die positiv geladenen Kondensationsprodukte noch sehr klein sind und noch keine erhebliche Relativgeschwindigkeit infolge ihres Gewichts erlangt haben, wegen des Verlustes ihrer Beweglichkeit als Ionen aber auch keine erhebliche Geschwindigkeit mehr unter dem Einfluß des Feldes besitzen können. Es wird also die vollständigste Trennung der Ionenladungen dann eintreten müssen, wenn nicht nur die zur Kondensation des Wasserdampfes an den negativen Ionen erforderliche vierfache Übersättigung, sondern auch die zur Kondensation an den positiven Ionen erforderliche sechsfache Übersättigung erreicht wird. Erfahrungsmäßig treten nun die schwersten Gewitter dann ein, wenn bei intensiver sommerlicher Sonnenstrahlung aufschießende Cumulus-Wolken eine Stabilitätsschicht durchbrechen und hoch in eine darüber gelagerte labile Schicht eindringen — ein Vorgang, bei dem für das Eintreten weitgehender Übersättigung große Wahrscheinlichkeit besteht.

**Begleiterscheinungen.** Bei der dargelegten Erklärung der Gewitterbildung sind eine Anzahl Faktoren unberücksichtigt gelassen worden, die wahrscheinlich den Hauptvorgang der Übersättigung und Trennung der Ionenladungen nicht wesentlich beeinflussen können, vermutlich aber zu vielen Modifikationen im weiteren Verlaufe des Gewitters Anlaß geben: horizontale Geschwindigkeitskomponenten, Beschleunigung und Verzögerung der Vertikalbewegung des Luftstromes,

Wirbelbildung bei dem Durchbrechen der Stabilitätsschicht und damit zusammenhängend Anreicherung der Kondensationsprodukte in gewissen Raumteilen, Zusammenfließen von Tröpfchen, Entladungen und verwickelte Gestaltung des Feldes bei dem Durchbrechen mehrerer Stabilitätsschichten, schnelle Verdampfung von Kondensationsprodukten, die in den rings um den sich bildenden Cumulus bestehenden absteigenden Luftstrom hineingerissen werden u. a. m.

**Kondensation bei Böen.** Nach den Beobachtungen von J. Elster und H. Geitel über die Eigenelektrizität der atmosphärischen Niederschläge und den Registrierungen des Verfassers erreichen die elektrischen Phänomene bei Böen nicht selten eine Intensität, die mit den bei Gewittern beobachteten nahezu vergleichbar wird. Nun spielen sich bei Böen die Kondensationsvorgänge in verhältnismäßig geringen Höhen ab; es wäre bei Berücksichtigung des normalen Staubgehaltes der unteren Schichten unserer Atmosphäre nicht wahrscheinlich, daß in Böen eine starke Übersättigung vorkommt, wenn man nicht eine Ursache angeben könnte, die den Staubgehalt auch in geringen Höhen an böigen Tagen außerordentlich herabmindert. Die in Wolfenbüttel und Göttingen — den beiden Orten, an denen bisher Niederschlagselektrizität beobachtet wurde — vorkommenden Böen gehören der Süd-West-Ecke von großen Depressionsgebieten an, deren Zentren im Norden der Stationen in west-östlicher Richtung fortschreiten. In diesen Teilen der Depression findet dauernd Kondensation statt, durch die nach gewisser Zeit die in den unteren Schichten der Atmosphäre schwebenden staubförmigen Kondensationskerne fast vollständig niedergeschlagen werden müssen. Dazu besteht in den untersten Schichten infolge der Verdampfung der gefallenen Niederschläge am Erdboden nahezu Sättigung. Es kann also bei Eintritt einer Expansion, wie sie der Böenwirbel an der Vorderseite seiner Front erzeugt, sehr leicht schon in geringen Höhen Übersättigung und damit Kondensation an negativen und positiven Ionen zustande kommen. Bei den starken vertikalen Komponenten der Luftgeschwindigkeit in Böen ist eine verhältnismäßig vollkommene Trennung der Ionenladungen nicht unwahrscheinlich; auch der vorhandene Ionengehalt ist erfahrungsgemäß — wohl infolge der Beseitigung der Adsorptionskerne und des infolge der Luftdruckerniedrigung reichlichen Zuströmens ionisierender Emanation aus den Erdkapillaren — an böigen Tagen auch in den unteren Schichten ein verhältnismäßig großer.

**Andere Kondensationsvorgänge.** Die Niederschläge vom Charakter des „Landregens" zeigen geringe elektrische Ladungen; die Kon-

densation dürfte hier wesentlich an staubartigen Kernen erfolgen, die der ausgedehnten Nimbuswolkendecke — die zumeist den Charakter einer „Mischungsschicht“ trägt — durch den darüber liegenden Luftstrom zugeführt werden. Die geringen vorhandenen Ladungen erklären sich wohl durch Ionenadsorption an den Kondensationskernen und den fallenden Kondensationsprodukten.

**Prüfung der Hypothese.** Eine neue Hypothese der Niederschlags- und Gewitterelektrizität, die größere Bedeutung beansprucht als die große Zahl der älteren Hypothesen, wird die Bedingung erfüllen müssen, daß sie quantitativ — nicht nur qualitativ — die in Frage kommenden Phänomene meistert. Bei der verwickelten Natur dieser Erscheinungen wird man unmöglich eine vollständige auf strenger mathematischer Grundlage aufgebaute Theorie erwarten dürfen; selbst die strenge Behandlung eines Spezialfalles unter Annahme äußerst einschränkender Bedingungen begegnet außerordentlichen Schwierigkeiten. Was man wohl vorerst allein von der neuen Hypothese erwarten kann, ist, daß sie der Größenordnung nach zutreffende Werte der Niederschlagsladung liefert. Nach V. Conrad kann man das Gewicht des in einer Wolke im Kubikmeter in Tröpfchenform vorhandenen Wassers auf 5 g schätzen. Nimmt man nun an, daß bei einem schweren Gewitter zeitweise die Trennung der Ionenladungen eine vollkommene ist und daß vor Eintritt des Kondensationsvorganges die oben benutzte Zahl von $3 \cdot 10^9$ Ionen von jedem Vorzeichen im Kubikmeter enthalten waren, so wird mit 5 g Niederschlagsmenge näherungsweise eine Niederschlagsladung von einer elektrostatischen Einheit zur Erde gebracht werden — von Entladungen, Verdampfung, Kondensation und vielen anderen Einflüssen wird dabei abgesehen. Diese Größe läßt sich an der Hand meiner Registrierungen der Niederschlagselektrizität, mit denen auch eine Registrierung der Niederschlagsmengen verbunden ist, kontrollieren. Es fiel während eines starken Gewitter-Platzregens auf die Auffangschale eine Regenmenge von 1,2 g/sec, während die der Schale gleichzeitig zufließende negative Ladung einer Stromstärke von $9.10^{-10}$ Amp. entsprach. In Wirklichkeit beförderte also der Platzregen 2,25 El. Ein./g, während die Schätzung unter den gemachten Annahmen über Ionengehalt und Tropfengewicht/cbm 0,20 El. Ein./g ergibt. Der den Registrierungen entnommene Wert gehört einer Pause von etwa 2,5 Minuten zwischen zwei schwachen Entladungen an, in der die Niederschlagsmenge/sec und die Niederschlagsladung/sec für etwa 15 sec nahezu konstant waren.

Auf Grund der Elster und Geitelschen Beobachtungen über

Niederschlagselektrizität hat V. Conrad das Potentialgefälle geschätzt, das eine mit homogener räumlicher Ladung versehene hagelförmige Cumulus-Wolke von mittleren Dimensionen am Erdboden erzeugen würde; er gelangt zu Werten, die bei Gewittern vorkommen, wobei die angenommene räumliche Ladung etwa 4 El. Ein./cbm beträgt. Diese rohen Schätzungen zeigen also in der Tat, daß die Hypothese zu Werten für Niederschlagsladung und Potentialgefälle führt, die in der Größenordnung mit den tatsächlich beobachteten übereinstimmen.

**Die Bedeutung der Kondensation an Ionen für die normalen elektrischen Ströme in der Atmosphäre.** Schließlich mag noch einer qualitativen Folgerung von großer geophysikalischer Bedeutung gedacht werden, welche die Hypothese zuläßt. Es ist zu erwarten, daß nicht alle starken Expansionsvorgänge in der Atmosphäre bis zur sechsfachen Übersättigung führen, sondern ein Bruchteil derselben bei vier- bis sechsfacher Übersättigung endigen wird. Es ist also wahrscheinlich, daß diese Kondensationsvorgänge im Mittel über größere Zeiträume der Erde mehr negative als positive Ladung zuführen werden, dagegen in der Atmosphäre mehr positive als negative Ladungen zurücklassen werden. Ob dieser Vorgang quantitativ den unter dem Einfluß des normalen atmosphärischen Potentialgefälles in der leitenden Luft vorhandenen Vertikalstrom ganz oder zu einem beträchtlichen Bruchteil unterhalten kann, läßt sich zur Zeit noch nicht schätzen, da über die Niederschlagsladungen der tropischen Regenfälle, die einen Hauptbestandteil der gesamten Niederschlagsmenge der Erde ausmachen, noch nichts bekannt ist. Die Wolfenbütteler und Göttinger Messungen haben in der Tat einen Überschuß an negativen Niederschlagsladungen ergeben.

Göttingen, April 1904.

(Eingegangen 29. April 1904.)

---

# Ursprung und Strömung der Ionen in Flammen.

Von **F. L. Tufts.**

Literatur.

S. Arrhenius, Wied. Ann. 43, 18, 1891.
H. A. Wilson, Phil. Trans. (A) **192**, 499, 1899.
E. Marx, Ann. d. Phys. **2**, 768, 798, 1900; Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 441, 1903.

J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902; Naturwiss. Rundschau **18**, 42, 43, 1902; Physik. Zeitschr. **5**, 83, 1904.
Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **9**, 647, 1902.
G. Moreau, Compt. rend. **134**, 1575, 1902; **135**, 898, 1902; Journ. de Phys. **2**, 560, 1903.
J. J. Thomson, Conduction of Electricity through gases. Chap. IX. Cambridge Press 1903.
H. Starke, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 364, 1903; **6**, 33, 1904.
F. L. Tufts, Phys. Zeitschr. **5**, 76, 1904.
F. L. Tufts u. J. Stark, Phys. Zeitschr. **5**, 248, 1904.

## I. Problemstellung und Methode.

In bezug auf die früheren Versuche über die elektrischen Eigenschaften von Flammen sei auf Wiedemanns Elektrizität, Bd. IV, Kap. 4 verwiesen.

Die Erscheinungen sind häufig so verwickelt, daß unsere Theorie nicht wohl für vollkommen genug gehalten werden kann, sie zu umfassen. Die vorliegende Mitteilung soll nur die Untersuchungen behandeln, die zum Studium der Leitung zwischen zwei glühenden Elektroden angestellt wurden, die sich in einer Flamme befanden; die Flamme war entweder eine gewöhnliche Bunsenflamme oder sie enthielt Salzdämpfe.

Giese vermutete, daß unter diesen Bedingungen die Leitung auf der Bewegung geladener im Gas verteilter Ionen beruhe. Die Arbeit von Arrhenius über den Elektrizitätstransport durch Salzdämpfe in der Bunsenflamme ist geradezu klassisch geworden und seine Versuchsanordnung ist in mehr oder weniger abgeänderter Form von der Mehrzahl der späteren Forscher auf diesem Gebiet angewandt worden. Die folgenden Zeilen enthalten eine kurze Beschreibung der Versuchsanordnung und der allgemeinen Untersuchungsmethode.

Die Gasbrenner, teils gewöhnliche Rundbrenner, teils Flachbrenner, wurden gespeist mit einer Mischung von Gas und Luft, die durch einen Zerstäuber geblasen war, der Wasser oder eine Lösung des zu untersuchenden Salzes enthielt. Die Luft wird so vollständig mit der fein verteilten Flüssigkeit des Zerstäubers gesättigt. Durch passendes Regulieren des Gas- und Luftdrucks kann man eine sehr vollständige Verbrennung erzielen und die Salzzufuhr kann sehr konstant erhalten werden. Durch Austausch der Lösungen im Zerstäuber können verschiedene Salze in die Flamme gebracht werden ohne jede Änderung der übrigen Versuchsbedingungen. Die benutzten Elektroden bestanden aus Drähten, Drahtnetzen oder dünnen Blechen und waren teils über-

einander, teils auf beiden Seiten der Flamme nebeneinander angeordnet; bei einigen Versuchen befanden sie sich in getrennten Flammen, „Elektrodenflammen“, die durch eine oder mehrere sie berührende Flammen verbunden waren. Die Elektrizitätsquelle bestand gewöhnlich aus Reihen von Elementen oder Akkumulatoren, die zur Messung der Stromstärke durch ein hochempfindliches Galvanometer mit den Flammenelektroden verbunden waren. Mit einer derartigen Versuchsanordnung kann man die Beziehung zwischen Stromstärke und elektromotorischer Kraft untersuchen, ebenso die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Natur und der Konzentration der in der Flamme enthaltenen Salzdämpfe. Senkt man an verschiedenen Stellen zwischen den Elektroden einen feinen Platindraht ein, der mit einem Elektrometer verbunden ist, so kann man den Potentialverlauf zwischen den Elektroden untersuchen.

Die meisten Beobachter sind zu folgenden Resultaten gekommen:

Der Strom in der Flamme wird vermittelt durch Ionen (im weitesten Sinne des Wortes).

Die Einführung vieler Salzdämpfe (besonders der Alkalien) in die Flamme derartig, daß die Salzdämpfe die Elektroden berühren, bewirkt eine merkliche Vergrößerung der Leitfähigkeit.

Äquivalente Salzlösungen der verschiedenen Alkalimetalle in dem die Flamme speisenden Zerstäuber erhöhen die Leitfähigkeit um so mehr, je größer das Atomgewicht des Metalles ist. (Arrhenius.)

Bei der Verwendung von zwei glühenden *Pt*-Elektroden findet bei einer elektromotorischen Kraft von einigen Volt und mehr der Hauptabfall des Potentials in sehr kleiner Entfernung von der Kathode statt. Nimmt man die Potentialwerte als Ordinaten und den Abstand von der Kathode als Abszissen, so kann der Potentialverlauf zwischen Kathode und Anode durch die in Fig. 1 gezeichnete Kurve dargestellt werden. Haben die beiden Elektroden wesentlich verschiedene Temperatur, so liegen die Verhältnisse viel verwickelter und sollen hier nicht erörtert werden.

Von den Problemen, die bei den Erscheinungen der Elektrizitätsübertragung durch Flammen zwischen glühenden Elektroden von gleicher Temperatur sich bieten, sind vielleicht folgende die wichtigsten.

Natur der Ionen: Sind es „Radikal-Ionen“ wie bei der elektrolytischen Leitung oder sind es etwa einfache Elektron-Ionen?

Ursprung der Ionen: Werden sie im ganzen Gasraum während der Verbrennung gebildet oder ist ihre Entstehung auf die Oberfläche der glühenden Elektroden beschränkt?

Sättigungsstrom: Kann die charakteristische Beziehung zwischen

Stromstärke und elektromotorischer Kraft, die bei Benutzung von *Pt*-Elektroden gefunden wurde (Fig. 2), als herrührend von einem gesättigten oder teilweise gesättigten Strom angesehen werden? Dabei soll der Ausdruck Sättigungsstrom für solche Fälle angewandt werden, wo alle

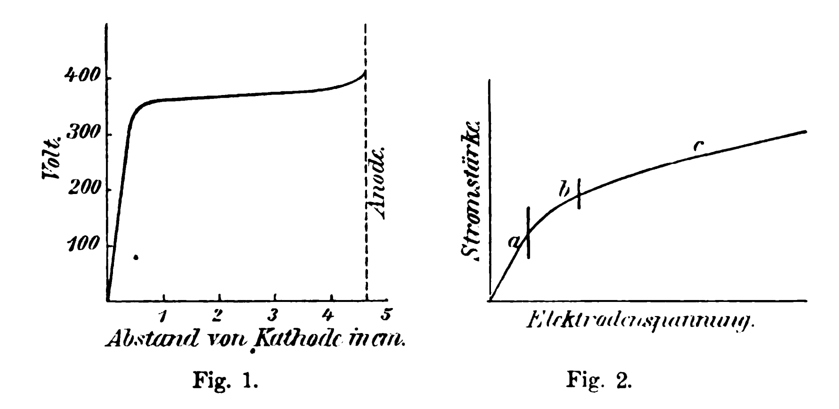



Fig. 1. Fig. 2.

Ionen des leitenden Mediums vom Strom verbraucht werden, sobald sie gebildet sind; so daß, wenn die Ionenproduktion ihrem Betrag nach konstant ist, die Stromstärke durch Steigerung der elektromotorischen Kraft nicht mehr gesteigert werden kann.

## II. Die Natur der Ionen.

Arrhenius untersuchte die Leitfähigkeit, die einer Flamme durch die verschiedensten Salze von Alkalimetallen mitgeteilt wird, und fand, für geringe Konzentrationen, daß äquivalente Lösungen der verschiedenen Salze desselben Metalls der Flamme die gleiche Leitfähigkeit verleihen. Dies beweist, daß die Natur der am Elektrizitätstransport teilnehmenden Ionen nicht abhängig ist vom Radikal des Salzes. Arrhenius nahm an, daß das Salz infolge des großen Wasserdampfgehaltes der Flamme in Säure und Base gespalten sei: die Säure beteiligt sich nicht an dem Elektrizitätstransport durch die Flamme. Er bewies dies dadurch, daß er verschiedenartige Säuredämpfe mit Hilfe eines Zerstäubers in die Bunsenflamme einführte, dabei vermochte er nicht irgend einen nennenswerten Einfluß auf die Leitfähigkeit zu erkennen. Das Metallhydroxyd wird nach seiner Annahme, bei der Temperatur der Flamme in ein Hydroxyl- und Metallion dissoziiert. Demnach sind die am Elektrizitätstransport beteiligten Ionen dieselben für alle Salze desselben Metalls. Unter der weiteren Annahme, daß die Ionen von derselben Art seien, wie bei den

elektrolytischen Prozessen, berechnete Arrhenius die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen (Metall- und Hydroxylion) für ein Kaliumsalz bei Flammentemperaturen, die er auf 1200 $^0$ schätzte. Er fand für ein Potentialgefälle von 1 Daniell/cm die Beweglichkeit des Kaliumions zu 38 cm/sec, die des Hydroxylions zu 57 cm/sec.

Die Ionenbeweglichkeiten in Flammen, die mit Salzdämpfen gefärbt waren, wurden bestimmt von Wilson, Moreau und Marx. Eine Methode hierfür besteht darin, daß man den Ionen des einen Vorzeichens mit Hilfe einer elektromotorischen Kraft eine Geschwindigkeit erteilt entgegengesetzt der Bewegungsrichtung der Flammengase, und das Potentialgefälle mißt, wenn der Strom beginnt durch die Ionen unterhalten zu werden; d. h., wenn die Geschwindigkeit der Ionen, die sie im elektrischen Felde erhalten, gerade die Flammengeschwindigkeit übertrifft. Außerdem wird die Geschwindigkeit der Flammengase bestimmt, und aus diesen Daten kann die Geschwindigkeit der Ionen für ein Gefälle von 1 Volt/cm berechnet werden.

Alle Messungen der Beweglichkeit der negativen Träger ergeben Werte in der Nähe von 1000 cm/sec für 1 Volt/cm. Die Resultate der Messungen für die positiven Träger geben Beweglichkeiten etwa zwischen 60 und 200 cm/sec für 1 Volt/cm. Bei der großen Schwierigkeit dieser Messungen können die Resultate keinen Anspruch auf größere Genauigkeit machen, doch scheinen sie die folgenden Schlüsse zu rechtfertigen.

Die Beweglichkeiten der positiven und negativen Elektrizitätsträger bei der Leitung durch Flammen sind von verschiedener Größenordnung, wir kommen darum zu dem Schluß, daß die Träger selbst verschiedene Arten von Ionen sind.

Die Beweglichkeit der positiven Träger ist von derselben Größenordnung, wie man sie bei Flammentemperatur erwarten sollte, wenn die Träger „Radikal-Ionen" sind.

Es wird darum die Hypothese aufgestellt, daß die Träger der positiven Ladung Metallionen sind, oder in der nichtgefärbten Flamme Wasserstoffionen; dagegen sind die Träger der negativen Ladung, wenigstens für einen beträchtlichen Teil ihrer freien Weglänge, Elektronionen. (Wilson, Stark, Lenard.)

### III. Der Ursprung der Ionen.

Die Annahme von Arrhenius, daß der Salzdampf in der Bunsenflamme durch das ganze Flammenvolumen hindurch infolge der hohen Temperatur dissoziiert sei, wurde von den späteren Beobachtern in Frage gestellt. (Wilson, Marx, Thomson.)

Die Erscheinungen, die gewöhnlich bei der Diskussion angeführt werden, sollen zunächst beschrieben werden, dann sollen die beiden Hypothesen, die zur Erklärung herangezogen wurden, mitgeteilt werden.

1. Alle Beobachter haben gefunden, daß die Beziehung zwischen Stromstärke und elektromotorischer Kraft bei Verwendung von blanken *Pt*-Elektroden nicht linear ist, wie bei der elektrolytischen Leitung, sondern von der in Fig. 2 dargestellten Form. Für sehr kleine elektromotorische Kräfte ist die Stromstärke proportional der elektromotorischen Kraft (erster Teil der Kurve *a*), wir haben dann einen starken Bogen in der Kurve (Teil *b*) und darauf eine lineare Beziehung (Teil *c*), wo die Stromstärke proportional ist einer Konstanten + der elektromotorischen Kraft.

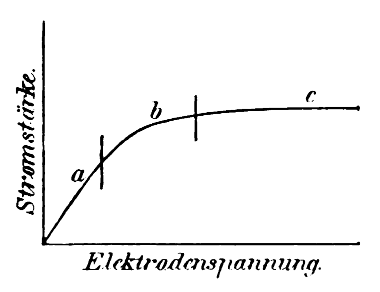



Fig. 3.

Diese Abweichung vom Ohmschen Gesetz kann nicht durch die Annahme einer kleinen Ionenkonzentration und einfachen Sättigungsstrom erklärt werden: denn unter diesen Umständen müßte die Beziehung zwischen Stromstärke und elektromotorischer Kraft durch eine Kurve nach Art der Fig. 3 dargestellt werden, wo der Teil *c* parallel der Achse der elektromotorischen Kraft ist. Mit anderen Worten in diesem Teil der Kurve ruft eine weitere Steigerung der elektromotorischen Kraft keine Steigerung der Stromstärke hervor, da die Ionen im Moment ihrer Bildung auch schon verbraucht werden. Nun hat sich bei allen Untersuchungen über die Leitung durch Flammen ergeben, daß eine Vergrößerung der an die Elektroden gelegten elektromotorischen Kräfte, wenn die Elektroden sich in der Flamme befinden und glühen, stets ein Anwachsen der Stromstärke zur Folge hat. Es wurden Messungen angestellt in der reinen Bunsenflamme mit *Pt*-Elektroden, die nur einige Zehntel Millimeter Abstand hatten und mit elektromotorischen Kräften, bis zu 250 Volt, und die Beziehung zwischen Stromstärke und elektromotorischer Kraft wurde der Kurve Fig. 4 entsprechend gefunden. (Tufts und Stark.)

Dies zeigt, daß bevor die Bedingungen für das Eintreten eines wirklichen Sättigungsstromes realisiert werden können, andere Bedingungen in der Flamme so geändert werden, daß sie eine Zunahme der Bildung von Ionen hervorrufen.

2. Wie oben erwähnt, vergrößert die Einführung von Salzdämpfen in eine Flamme, die *Pt*-Elektroden enthält, den Strom zwischen den Elektroden sehr. Benutzt man dagegen zwei Elektrodenflammen, die durch eine dritte Flamme verbunden werden, so bewirkt die Einführung von Salzdämpfen in die Verbindungsflamme, wenn überhaupt, nur eine kleine Zunahme der Stromstärke, während die Einführung von Salz-

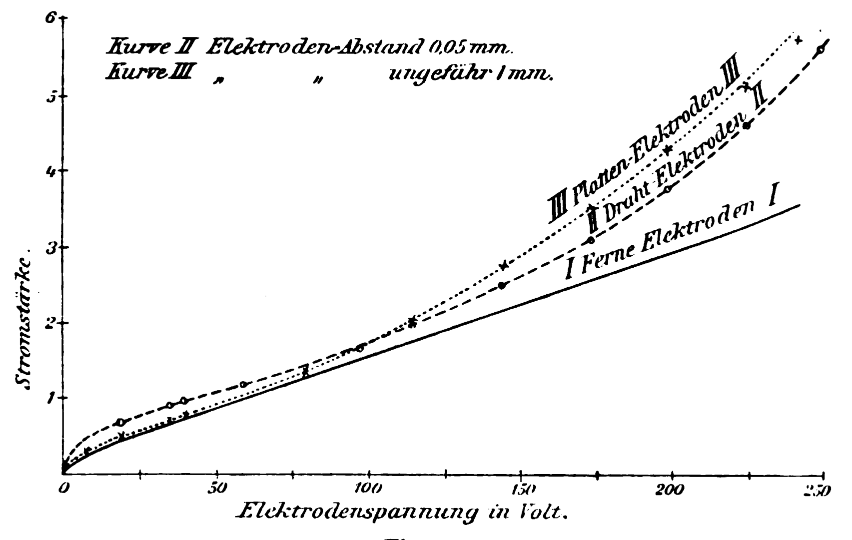



Fig. 4.

dämpfen in die die Kathode enthaltende Flamme eine wesentliche Zunahme der Stromstärke hervorruft. (Moreau.)

3. Bei der Benutzung von blanken *Pt*-Elektroden von gleicher Temperatur wurde gefunden, daß der von einer elektromotorischen Kraft von einigen 100 Volt gelieferte Strom unabhängig war vom Elektrodenabstand. (Wilson.)

4. Wurden an Stelle von blanken *Pt*-Elektroden mit *CaO* überzogene Elektroden verwendet, so waren die beobachteten Erscheinungen ganz andere. (Bekanntlich besitzt *CaO* die Eigenschaft beim Erhitzen im Bunsenbrenner Teilchen auszusenden, die als Träger negativer Ladungen dienen können. Wehnelt.) Mit solchen Elektroden zeigt

die Kurve: Stromstärke-Elektrodenspannung nicht den starken Bogen der Fig. 2, sondern bei größerem Abstand der Elektroden ist die Stromstärke praktisch der elektromotorischen Kraft proportional.

Wenn diese $CaO$-Elektroden in Elektrodenflammen benutzt wurden (vergl. Abschnitt 2), so wurde gefunden, daß die Einführung von Salzdämpfen in die Verbindungsflamme eine merkliche Vergrößerung der Stromstärke ergab. Mit solchen Elektroden wurde gefunden, daß die Stromstärke bei Vergrößerung des Elektrodenabstandes abnahm und umgekehrt. Um alle diese Erscheinungen zu erhalten, ist es nur nötig, $CaO$ an der Kathode zu haben; die Erscheinungen sind die gleichen, ob die Anode mit dem Oxyd überzogen ist, oder aus einem blanken $Pt$-Blech besteht. (Tufts.)

Zwei verschiedene Hypothesen sind aufgestellt worden zur Erklärung der Erscheinungen der elektrischen Leitung durch Flammen: die eine nimmt an, daß in der Flamme selbst, in der reinen Bunsenflamme, wie in der Salzdampf enthaltenden Flamme, geringe oder überhaupt keine Ionisation stattfindet; die Ionisierung soll fast ausschließlich an der Oberfläche der glühenden Elektroden stattfinden. Bringt man daher Salzdämpfe in eine Flamme, ohne daß sie in Berührung mit den glühenden Elektroden gelangen, so werden sie nicht ionisiert und bedingen deshalb kein Ansteigen der Stromstärke (2). Ferner, wenn im Volumen der Flamme zwischen den Elektroden keine Ionisation stattfindet, so wird der Elektrodenabstand geringen oder keinen Einfluß auf die Stromstärke haben, so lange die Elektroden auf gleicher Temperatur gehalten werden (3). Das Ansteigen der Stromstärke mit steigender Elektrodentemperatur wird durch diese Hypothese gleichfalls leicht erklärt, da ja die hohe Temperatur die Ionisation erleichtert. (Wilson, Marx, Moreau, Thomson.)

Die zweite Hypothese nimmt an, daß infolge der hohen Flammentemperatur die Dämpfe im ganzen Flammenraum ionisiert sind, weshalb die Salzdämpfe enthaltenden Flammen eine verhältnismäßig große Leitfähigkeit aufzuweisen haben. Führt man Elektroden ein, so wird, falls ihre Temperatur niedriger ist als die der Flamme, sich an ihnen eine Schicht kälteren Gases bilden, in der die Ionisation geringer und deshalb ein sehr hoher Widerstand ist; Erhöhung der Elektrodentemperatur wird eine vollständigere Ionisation zulassen und darum eine Vergrößerung der Stromstärke veranlassen. (Arrhenius, Stark, Starke, Lenard, Tufts.)

Durch beide Hypothesen läßt sich der steile Abfall des Potentials an der Kathode (Fig. 1) erklären als herrührend von der verhältnismäßig

großen Geschwindigkeit der negativen Träger. Diese bewirkt, unter der Annahme einer Volumionisation, an der Oberfläche der Kathode die Bildung einer Gasschicht, in der die Ionenkonzentration sehr klein ist, so daß der Widerstand dieser Schicht vielmals und bei hohen Potentialen viele hundertmal größer ist als der Widerstand der übrigen Flamme. Eine Änderung des Flammenwiderstandes durch Einführung von Salzdämpfen, solange sie nicht die genannte Kathodenschicht erreicht (2), oder durch Änderung des Elektrodenabstandes wird die Stromstärke fast oder ganz ungeändert lassen; denn der sehr große Kathodenwiderstand wird nicht geändert. Die Einführung von Salzdampf in die Kathodenschicht wird dagegen eine beträchtliche Zunahme der Stromstärke zur Folge haben (2).

Bei Benutzung einer Kathode, die wie *CaO* die Fähigkeit besitzt bei Flammentemperatur Träger negativer Ladungen abzugeben, wird die Bildung einer Schicht geringer Ionenkonzentration an der Kathode verhindert. Der hohe Kathodenwiderstand fällt damit fort, und die Erscheinungen bei der Flammenleitung gehorchen dem Ohmschen Gesetz. Es wurde gefunden, daß sie dann Ähnlichkeit mit den Erscheinungen der elektrolytischen Leitung haben (4).

## IV. Sättigungsstrom.

Die Erklärung der charakteristischen Beziehung zwischen Stromstärke und Elektrodenspannung für den Fall der Leitung durch Flammengase zwischen blanken *Pt*-Elektroden (1, Fig. 2) ist von großer Wichtigkeit. Diese Abhängigkeit ist weder die bei der elektrolytischen Leitung gefundene lineare, noch die, die wir erwarten müßten, wenn die Erscheinungen die eines einfachen Sättigungsstromes wären. Unter der Annahme, daß die Ionisation auf die Oberfläche der Elektroden beschränkt ist, gibt J. J. Thomson folgende Erklärung:

„Wir haben zwei Quellen für die Zufuhr der Ionen, so daß wir zur Sättigung des Stromes alle Ionen beider Quellen aufbrauchen müssen, es müssen nämlich alle an der negativen Elektrode erzeugten negativen Ionen und alle an der positiven Elektrode erzeugten positiven Ionen in das Gas gesandt und zur Stromleitung verwendet werden. Da nun, wie wir sehen werden, die Geschwindigkeit der negativen Ionen in salzhaltigen Flammen sehr viel größer als diejenige der positiven ist, so daß die negativen von der negativen Elektrode viel leichter als die langsam sich bewegenden positiven Ionen von der positiven Elektrode losgelöst werden, so werden wir die Zufuhr der negativen Ionen erschöpfen lange, bevor dies mit den positiven der Fall ist.

Wenn der ganze Strom von den negativen Ionen geleitet würde, so würde er gesättigt sein, sobald deren Zufuhr erschöpft ist. In Wirklichkeit ist ein kleiner merklicher Bruchteil des Stromes von den positiven Ionen geleitet, so daß nach Erschöpfung der Zufuhr der negativen Ionen, der Strom noch weiter langsam wachsen wird in einem großen Bereich der Elektrodenspannung, bis schließlich die Zufuhr positiver Ionen erschöpft ist, und dann und erst dann wird die Stromstärke unabhängig von der Elektrodenspannung werden."

Auf Grund der Annahme einer Volumenionisation bestreiten Stark und Starke, daß in den bisherigen Versuchen ein totaler Sättigungsstrom beobachtet wurde. Die Erscheinung, daß die Stromstärke mit der Elektrodenspannung erst schnell, dann langsamer und schließlich nahezu linear mit ihr zunimmt, erklären sie in folgender Weise. In der unmittelbar an der Kathode liegenden Gasschicht bildet sich infolge der Wegwanderung der schnellen negativen Ionen ein großer Spannungsabfall aus; durch diesen werden in der Zeiteinheit fast sämtliche Ionen, die in der Zeiteinheit in der kathodischen Schicht erzeugt werden, aus dieser fortgeführt; es hat also hier Sättigung statt, während dies im übrigen Flammenraum nicht der Fall ist. In die kathodische Schicht werden aber, nachdem hier Sättigung des Stromes eingetreten ist, aus dem daran grenzenden Flammenraum positive Ionen eingeführt. Durch diese Zufuhr positiver Ionen vermag dann in einem Querschnitt der kathodischen Schicht die Stromstärke noch weiter zu wachsen mit zunehmender Elektrodenspannung.

Es scheint hiernach, als ob es möglich wäre durch Verkleinerung des Elektrodenabstandes in Flammen totale Sättigung im ganzen Raum zwischen den Elektroden herzustellen. Wie indes die Erfahrung zeigt (Tufts und Stark), kann man selbst bei einem Elektrodenabstand von 1 mm noch keine totale Sättigung erreichen. Die in Fig. 4 wiedergegebenen Beobachtungen scheinen zu zeigen, daß es durch einfaches Vergrößern der elektromotorischen Kraft nicht möglich ist, zwischen Platinelektroden in der Bunsenflamme die Erscheinungen eines vollständig gesättigten Stromes zu erhalten. Denn bevor die elektromotorische Kraft genügt, den Sättigungsstrom hervorzurufen, wird die Geschwindigkeit der Ionen infolge des hohen Potentialgefälles in der kathodischen Schicht hier so groß, daß bei der hohen Temperatur der Flamme wir offenbar Ionisation durch Ionenstoß haben.

(Aus dem Englischen übersetzt von F. Harms.)

(Eingegangen 19. Februar 1904.)

# Neuere Forschungen über den Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbindungen.

Von **J. von Braun.**

Literatur.

Zweiwertiger Kohlenstoff: Nef, Annalen der Chemie **270**, 267; **280**, 291; **287**, 265; **298**, 202; **309**, 126; **318**, 1, 137.
Dreiwertiger Kohlenstoff: Gomberg, Berichte der Chemischen Gesellschaft **33**, 3150; **34**, 2726; **35**, 1822, 2397, 3914; **36**, 376, 3927; Americ. Chem. Journ. **25**, 317; Baeyer und Villiger, Berichte **35**, 1189; Norris, Amer. Chem. Journ. **25**, 54, 117; Kehrmann, Ber. **34**, 3819; **35**, 622.
Vierwertiger Stickstoff: Piloty, Ber. **34**, 1870, 2354; **36**, 1283.
Fünfwertiger Stickstoff: Lachmann, Ber. **33**, 1035; v. Braun, Ber. **33**, 1438; **36**, 2286; Willstätter, Ber. **33**, 1636; Wolffenstein, Ber. **33**, 159; **34**, 2499; Bamberger, Ber. **32**, 342; Wedekind, „Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs", Leipzig 1899 und verschiedene Arbeiten in den letzten Jahrgängen der Berichte; Menschutkin, Ber. **28**, 1398; Hantsch, Ber. **31**, 1612.
Vierwertiger Sauerstoff: Collie und Tickle, Journ. of Chemical Society **75**, 710; Brühl, Ber. **28**, 2847, 2866; Baeyer und Villiger, Ber. **34**, 2679, 3612; **35**, 1201; Werner, Ber. **34**, 3300; Kehrmann, Ber. **32**, 2610; **34**, 1623; Gomberg, Ber. **34**, 2730; Walden, Ber. **34**, 4185; **35**, 1764; Walker, Ber. **34**, 4115; Sackur, Ber. **35**, 1242; Coehn, Ber. **35**, 2673.

Unter der kaum übersehbaren Menge von Arbeiten, die in neuerer Zeit auf dem Gebiete der kohlenstoffhaltigen Verbindungen ausgeführt worden sind und welche — da sie zu einem sehr großen Teil der Lösung von ganz speziellen Fragen gewidmet sind — für einen größeren naturwissenschaftlichen Kreis kaum ein erheblicheres Interesse bieten können, finden wir eine kleine Anzahl von Untersuchungen, welchen man ein allgemeineres Interesse nicht absprechen kann: es sind dies diejenigen Arbeiten, welche eine der Grundlagen unserer heutigen chemischen Anschauungen, die vielleicht wichtigste Eigenschaft der Elementaratome — die Valenz zu ihrem Gegenstand haben, und es erscheint daher vielleicht nicht unzweckmäßig, wenn an dieser Stelle

kurz einige derjenigen Resultate geschildert werden, welche man beim Studium der organischen Verbindungen bezüglich dieser Grundeigenschaft in neuerer Zeit gewonnen hat.

Die Vorstellung, die sich seit etwa der Mitte des vorigen Jahrhunderts über die Ursache des Zusammenhaltes von Elementaratomen in Molekülen herausgebildet hat, ist bekanntlich eine grob sinnliche: einem Atom wohnen Anziehungs(Valenz)-kräfte inne, derart, daß eine Krafteinheit eines Atoms $A$ einer ebensolchen Einzelkraft eines weiten Atomes $A$ oder eines hiervon verschiedenen Atomes $B$ stets äquivalent ist und sich die beiden gegenseitig in Gleichgewicht halten. Werden zwei Atome durch mehrere Kräfteeinheiten (Valenzen) z. B. durch je drei von beiden Seiten zusammengehalten (was in der chemischen Zeichensprache bekanntlich durch Bindestriche ausgedrückt wird),

$$A \equiv B$$

so resultiert nicht etwa eine Kraftkomponente von größerem Wert, sondern die drei Kräftepaare wirken unabhängig voneinander. Diese, vom physikalischen Standpunkt, aus eigentümliche Auffassung von Anziehungskräften, welche im Grunde genommen vollkommen an die mittelalterliche Vorstellung von materiellen Häkchen erinnert, durch deren Vermittlung die Atome aneinander hängen, ist bereits beinahe ein halbes Jahrhundert alt und wenn sie auch, was in neuerer Zeit immer deutlicher hervorgetreten ist, auf dem Gebiete der einfacher gebauten anorganischen Verbindungen keine allzugroße Rolle gespielt hat, so war sie doch und ist noch von ungemein großem Wert für die Erforschung und namentlich Systematisierung derjenigen kompliziert gebauten Körper, welche wir unter den Derivaten des Kohlenstoffs vorfinden. Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat sich — ohne daß sich bis jetzt bedeutendere Mängel fühlbar gemacht hätten, auf der oben geschilderten Auffassung der Valenz aufbauen lassen und einer ihrer interessantesten Zweige — die Stereochemie hat eine konsequente Weiterentwicklung der Valenzvorstellung zur Grundlage: die Fixierung derjenigen Richtungen, in welchen die einzelnen Valenzkräfte vom Kohlenstoff- (und in neuerer Zeit vom Stickstoff-) Atom ausstrahlen.

Eine der Hauptursachen, welche den Wert der Valenzlehre für die Chemie der anorganischen Elemente herabdrückte, war die Erkenntnis, daß sich hier die chemischen Erscheinungen nicht durch die Annahme einer bestimmten, einem jeden elementaren Atom innewohnenden Anzahl von Valenzkräften klar übersehen lassen, sondern daß man in sehr vielen Fällen gezwungen ist, einem bestimmten Element bald die eine, bald eine andere Anzahl von Valenzen zu erteilen. So lassen sich

beispielsweise unter den Verbindungen, welche das Eisen gibt, einige ungezwungen durch die Annahme der Bivalenz, andere hingegen durch die Annahme der Trivalenz des Eisenatoms erklären, für den Stickstoff ist man gezwungen, einen zwei-, einen drei-, einen vier- und einen fünfwertigen Zustand anzunehmen usw. Die Erscheinung dieser sog. wechselnden Valenz verlieh der Valenzlehre eine gewisse Unsicherheit und beeinträchtigte ihren Wert bei der Erforschung der anorganischen Körper.

Anders lag lange Zeit die Sache auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen: von den hier hauptsächlich in Betracht kommenden Elementen (Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff) konnte der Sauerstoff stets als zwei-, der Wasserstoff als einwertig betrachtet werden; die konstante Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, deren Geltungsbereich man in einzelnen Fällen durch Annahme eines zwei- und eines dreiwertigen Zustandes (bei ungesättigten Verbindungen) hatte geglaubt einschränken zu müssen, hat sich bei näherer Prüfung stets als diejenige Valenzform erwiesen, die sich den Erscheinungen am besten anpassen läßt. Eine im übrigen wenig störende Ausnahme bildete blos der Stickstoff, bei welchem man neben der dreiwertigen Form auch noch die fünfwertige hatte in Betracht ziehen müssen: diese letztere in allen denjenigen Fällen, wo man es mit Verbindungen zu tun hatte, die den anorganischen Ammoniumsalzen (z. B. $NH_4 \cdot Cl$) analog waren: den Salzen organischer Basen ($R$ bedeutet irgend ein organisches Radikal)

$$RNH_2 \cdot HCl, \quad R_2NH \cdot HCl, \quad R_3N \cdot HCl$$

oder den tetraalkylierten Ammoniumverbindungen z. B. $R_4 \cdot N \cdot Cl$, welche analog der Bildung von Ammoniumsalzen durch Vereinigung einer organischen Base mit einer Säure (z. B. $HCl$) oder einem Halogenalkyl (z. B. $R \cdot Cl$) zustande kamen.[1])

Die neuere Zeit hat nun auf dem Gebiete der organischen Chemie eine nicht unbedeutende Wandlung herbeigeführt: es hat sich gezeigt, daß die bisherigen eindeutigen Valenzvorstellungen nicht in allen Fällen zureichend sind und daß mit dem Prinzip der konstanten Valenz gebrochen werden muß; im besonderen stellte sich heraus, daß man nicht umhin kann, dem Sauerstoff die Fähigkeit zuzuschreiben, statt zwei

---

1) Die Frage, ob die lange bekannten Nitroverbindungen $R \cdot NO_2$ auf drei- oder auf fünfwertigen Stickstoff

$$R \cdot N\!\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right. \qquad R \cdot N \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}$$

bezogen werden sollen, ist noch nicht mit Sicherheit gelöst.

auch vier Valenzen zu betätigen, daß der Kohlenstoff imstande ist, nicht nur mit vier Valenzen, wie in den meisten Fällen, sondern auch blos mit zweien oder dreien in Aktion zu treten, und daß der fünfwertige Zustand des Stickstoffs durchaus nicht blos bei der Addition von Säuren oder Halogenalkylen zutage tritt, sondern auch in manchen andern Fällen beobachtet werden kann; schließlich, daß auch der vierwertige Stickstoff unter den organischen Stickstoffderivaten Vertreter aufweist. Die Arbeiten, die den experimentellen Beweis für das Gesagte liefern und die aus diesen Arbeiten zu ziehenden Schlüsse allgemeinerer Natur sollen im folgenden kurz besprochen werden.

Den Nachweis der Existenzfähigkeit des dreiwertigen und des zweiwertigen Kohlenstoffs verdanken wir zwei amerikanischen Chemikern, Gomberg und Nef: Gomberg lehrte eine neue Klasse von Körpern kennen, welche ein blos mit drei (einwertigen) Radikalen verbundenes Kohlenstoffatom enthalten und Nef zeigte, daß in einer Anzahl zum Teil längst bekannter Verbindungen Kohlenstoffatome enthalten sind, bei denen blos zwei Valenzen eine Betätigung gefunden haben.

Die Versuche Gombergs hatten einen schon vor langer Zeit dargestellten Körper zum Ausgangspunkt, welcher als Derivat des Methans $CH_4$ betrachtet werden kann, worin drei Wasserstoffatome durch drei Benzolreste $C_6H_5$, eins durch ein Chloratom ersetzt ist: $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot Cl$. Bei Versuchen, dieses Triphenylchlormethan durch Entziehung von Halogen mit Hilfe von Metallen, wie Silber, Zink, Quecksilber, in ein phenyliertes Aethan überzuführen

$$\begin{array}{ccc} (C_6H_5)_3 \cdot C - Cl & Cl - C(C_6H_5)_3 \\ Ag & Ag \end{array}$$

fand er, daß die nach Entziehung des Chlors zurückbleibenden Reste $(C_6H_5)_3C$ unter bestimmten Arbeitsbedingungen sich nicht zum Aethanderivat durch die frei gewordenen Valenzen vereinigen, sondern unverbunden nebeneinander liegen bleiben und man auf die Weise zu einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Körper gelangt, welcher ein halb so großes Molekulargewicht, wie das erwartete Hexaphenylaethan besitzt und dessen Haupteigentümlichkeit in der überaus großen Begierde liegt, in Verbindungen überzugehen, in denen eine Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zutage tritt; bei Zutritt von Luftsauerstoff findet eine Verknüpfung zweier Triphenylmethylmoleküle durch eine zweigliedrige Sauerstoffbrücke statt

$$(C_6H_5)_3 \cdot C + O{=}O + C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3 \cdot C - O - O - C(C_6H_5)_3$$

bei Zusatz von Jod, wird dieses quantitativ aufgenommen

$$(C_6H_5)_3C + J \longrightarrow (C_6H_5)_3CJ,$$

durch katalytisch wirksame Mittel (z. B. Chlorwasserstoff) gehen zwei Moleküle zusammen:

$$(C_6H_5)_3 \cdot C + -C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3.$$

Ähnlich wie das Triphenylmethyl verhalten sich Gombergs neuesten Versuchen zufolge diejenigen Triphenylmethylderivate, in denen Wasserstoffatome der Benzolkerne durch Substituenten (u. a. durch Methylgruppen $CH_3$) ersetzt sind. Den Schluß, den man aus Gombergs Untersuchungen ziehen kann, ist der, daß Verbindungen, in denen statt der vier Valenzen des Kohlenstoffs drei abgesättigt sind, zwar existieren können, daß ihnen aber ein großes Bestreben zukommt durch Absättigung der vierten Valenz in den vierwertigen Zustand überzugehen. Welchen Bedingungen die Substituenten eines dreiwertigen Kohlenstoffs (in Bezug auf ihre Größe und ihren spezifischen chemischen Charakter) genügen müssen, damit der trivalente Zustand auch nur vorübergehend zustande kommt, darüber läßt sich im Augenblick noch nichts allgemeineres sagen.

Einen ähnlichen, wenn auch nicht so starken ungesättigten Charakter wie die Triphenylmethylverbindungen zeigen diejenigen Körper, für welche Nef den Beweis der Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs geliefert hat. Die von ihm in ausführlicher Weise untersuchten Verbindungen können als in sehr naher Beziehung zur einfachsten Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs zum Kohlenoxyd ($CO$) stehend betrachtet werden: sie lassen sich vom Kohlenoxyd ableiten, wenn man sich darin den Sauerstoff durch eine Reihe zweiwertiger Reste: $=NH$, $=NR$, $=NOH$, $=C=CJ_2$ usw. ersetzt denkt. Die Verbindungen, die dadurch entstehen, gehören teilweise zu den am besten bekannten (z. B. Blausäure $C=NH$) oder zu solchen, die bereits wiederholt von klassischer Hand bearbeitet worden sind (z. B. Knallsäure $C=N-OH$, welche der Gegenstand von Untersuchungen von Gay-Lussac, Liebig, Kekulé gewesen ist). Auch die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen war seit langer Zeit bereits beobachtet worden. Nef blieb es vorbehalten, auf exaktem experimentellem Wege zu zeigen, daß in ihnen tatsächlich eine derartige Gruppierung von Atomen vorliegt, daß die mit den Resten $NH$, $NOH$ usw. verbundenen Kohlenstoffatome nur zwei für die Bindung dieser Reste nötigen Valenzen betätigen. Die Beweisführung geschah, indem gezeigt wurde, daß eine Reihe von Verbindungen $X-Y$ (z. B. $Cl-Cl$, $Cl-H$, $Br-CN$, $H-SH$ usw.), derartig an die Körper angelagert werden können, daß noch zwei neue Valenzen

des zweiwertig fungierenden Kohlenstoffatoms in Aktion treten und Körper vom Typus

$$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>C=NH,\quad \begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>C=NOH \text{ usw.}$$

entstehen. Ein Umstand muß hierbei besonders hervorgehoben werden, der nämlich, daß die zweiwertigen Atome Nefs sich von den dreiwertigen Gombergs durch ein bei weitem geringeres Bestreben unterscheiden, den normalen vierwertigen Zustand des Kohlenstoffs herzustellen. Während Triphenylmethyl wegen seiner enormen Reaktionsfähigkeit nur mit großen experimentellen Schwierigkeiten isoliert werden kann, sind die zweiwertigen Kohlenstoffderivate zwar sehr reaktionsfähig, gehen jedoch bedeutend schwieriger in vierwertige Derivate über. Ja es hat sich sogar bei einigen herausgestellt, daß ihre durch Aufnahme von $X—Y$ entstehenden Derivate unter Umständen (z. B. bei höherer Temperatur) eine Rückwärtsspaltung in $X—Y$ und die zweiwertige Kohlenstoffverbindung erleiden können und es ist von Nef bis zum gewissen Grade wahrscheinlich gemacht worden, daß eine sehr große Anzahl von Reaktionen auf organischem Gebiet sich einfach erklären läßt, wenn man in vierwertigen Verbindungen vom allgemeinen Typus

$$C\begin{matrix}\diagup R_1\\ <\begin{matrix}R_2\\R_3\end{matrix}\\ \diagdown R_4\end{matrix}$$

eine vorübergehende Dissoziation in $R_1 R_2$ und $C<\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$ annimmt und das so entstehende zweiwertige Kohlenstoffderivat $C\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$ als Ausgangspunkt für den weiteren Reaktionsverlauf betrachtet.

Wie sich nun diese letztere Hypothese, die bis jetzt noch nicht als ganz exakt bewiesen gelten kann, künftig entwickeln sollte, eins steht fest: Kohlenstoffderivate, in denen blos zwei Valenzen beansprucht sind, zeigen ein weit geringeres Bestreben, in den vierwertigen Zustand überzugehen, als solche, in denen drei Kohlenstoffvalenzen eine Absättigung gefunden haben. Ja, der einfachste Vertreter der zweiwertigen Klasse von Verbindungen, das Kohlenoxyd, bei welchem wohl mit Sicherheit die Konstitution $C=O$ anzunehmen ist, zeigt eine so geringe Aufnahmefähigkeit, daß es seinem Verhalten zufolge als eine ganz gesättigte Substanz bezeichnet werden könnte. Da wir nun im Sinne der eingangs geschilderten Valenzvorstellung nicht etwa annehmen können, in Verbindungen wie Triphenylmethyl, oder Blausäure hätte

sich die ganze dem Kohlenstoffatom innewohnende, sonst auf vier gesonderte Valenzen verteilte Anziehungskraft, auf drei resp. auf zwei konzentriert, die dann im Verhältnis stärker wirken müssen, so sind wir in diesen Fällen zur Annahme einer resp. zweier unbetätigt gebliebener Valenzen gedrängt und müssen zur Erklärung des Unterschieds zwischen den drei- und dem zweiwertigen Kohlenstoffatom annehmen, daß sich in letzterem das unverbraucht gebliebene Valenzenpaar gegenseitig abgesättigt, z. B.

$$\diamond C = NOH$$

und erst durch Addition gesprengt wird. Weshalb nun der letztere Vorgang leichter oder schwerer erfolgt, in welchem Maße er von der Natur und vielleicht Größe derjenigen Atomgruppen abhängt, an welche das zweiwertige Kohlenstoffatom gebunden ist, das sind Fragen, zu deren Beantwortung das bisherige Beobachtungsmaterial nicht ausreicht.

Wesentlich weiter ist man in neuerer Zeit bei der Beantwortung ähnlicher Fragen gekommen, die sich beim Studium der Stickstoffverbindungen, vornehmlich der drei- und fünfwertigen Derivate des Stickstoffs aufdrängen.

Daß organische Basen (substituierte Ammoniake von der Form

$$\begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>N,\quad \begin{matrix} R \\ R \\ H \end{matrix}\!\!>N,\quad \begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>N)$$

durch Angliederung der Elemente einer Säure (z. B. $H \cdot Cl$) oder eines Säurerestes (Säure, worin $H$ durch einen organischen Rest $R$ ersetzt ist, z. B. $R \cdot Cl$) in Derivate des mit fünf Valenzen wirkenden Stickstoffatoms übergehen, z. B.

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>N + R\,Cl = \begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>N<\begin{matrix} R \\ Cl \end{matrix}$$

war seit langem bekannt; bekannt war auch, daß diese letzteren bei höherer Temperatur eine Dissoziation erleiden, wobei der Säurerest (z. B. $Cl$) mit einem der an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome oder Reste $R$ sich abspaltet und ein Derivat des dreiwertigen Stickstoffs gebildet wird

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>N<\begin{matrix} R \\ Cl \end{matrix} = R\,Cl + N\!\!<\begin{matrix} R \\ R \\ R, \end{matrix}$$

daß schließlich diese Dissoziation auch dann eintritt, wenn wir den Säurerest in dem fünfwertigen Stickstoffkörper durch das Hydroxyl ($OH$) ersetzen.

Das was wir der neueren Zeit verdanken, läßt sich als eine tiefere Erkenntnis derjenigen Beziehungen bezeichnen, welche zwischen fünf

gegebenen Atomen oder Radikalen bestehen müssen, damit aus ihnen eine fünfwertige Stickstoffverbindung überhaupt zustande kommen kann und damit sie einen mehr oder wenig stabilen Charakter, eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz zum intramolekularen Zerfall unter Bildung eines dreiwertigen Stickstoffderivats zeigt.

Als allgemeines Resultat der bisherigen Erfahrungen läßt sich zunächst die folgende Behauptung aufstellen: Eine fünfwertige Stickstoffverbindung kommt überhaupt nur dann zustande, wenn die fünf hierzu notwendigen Radikale nicht einen und denselben chemischen Charakter besitzen, sondern wenn sich unter ihnen sowohl solche mit elektronegativem Charakter (Atome und Atomgruppen, die als Anionen einer Säure fungieren können, z. B. $Cl'$, $Br'$, $J'$, $CN'$, $NO_2'$, schließlich $OH'$), als auch solche mit elektropositivem Charakter (z. B. Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste, Amidogruppen) vorfinden.

Die Richtigkeit dieser Behauptung folgt einerseits aus dem Mißlingen aller Versuche, welche die Darstellung von Verbindungen, die der obigen Bedingung nicht genügen würden [z. B. $N \cdot Cl_5$, $N(C_2H_5)_5$] zum Ziele hatten, und andererseits aus der Tatsache, daß alle unzweifelhaft fünfwertigen, bis jetzt bekannten Stickstoffderivate dieser Bedingung genügen.

Von den Verbindungen, bei welchen die Forderung des Gegensatzes zwischen den Atomgruppen erfüllt ist, sind bisherigen Versuchen zufolge zwei Klassen existenzfähig; solche mit vier positiven ($R_p$) und einem negativen Rest ($R_n$): $(R_p)_4 \cdot N\,(R_n)$ und solche mit drei positiven und zwei negativen Resten: $(R_p)_3\,N\,(R_n)_2$. Ob Verbindungen vom Typus $(R_p)_2\,N\,(R_n)_3$ und $R_p \cdot N\,(R_n)_4$ existieren können, läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden; kürzlich vom Verfasser angestellte Versuche scheinen die Frage eher zu verneinen, doch ist zu ihrer Erledigung noch weiteres Beobachtungsmaterial nötig. Bezüglich der Stabilität läßt sich über die Repräsentanten der beiden existenzfähigen Klassen allgemein sagen, daß sie alle gleich den anorganischen Ammoniumsalzen zu einer Dissoziation des Moleküls befähigt sind, welche im allgemeinen wie bei jenen mit steigender Temperatur zunimmt und die Bildung eines dreiwertigen Stickstoffderivats zur Folge hat. Ob die Dissoziation schwerer oder leichter, und in welcher Richtung sie verläuft, hängt von besonderen Umständen ab, die für die beiden Klassen besonders diskutiert werden sollen:

1. Verbindungen vom Typus $(R_p)_4\,N \cdot R_n$ sind erstens um so stabiler, zeigen eine um so geringere Tendenz zur Dissoziation, je größer der Gegensatz der Gruppen $R_p$ und $R_n$, je größer die Negativität von $R_n$ (gemessen durch die Stärke der zugehörigen Säure) ist: während

Chloride, Bromide und Jodide erst bei hoher Temperatur eine Spaltung erleiden, findet dieselbe beispielsweise bei Hydroxylderivaten bedeutend leichter, manchmal bei relativ sehr niedriger Temperatur statt. Hierbei tritt stets $R_n$ mit einem $R_p$ aus dem Molekül auf. Genaue messende Versuche über diese Dissoziation fehlen noch; dagegen liegen bereits Messungen (von Menschutkin) über den umgekehrten Vorgang

$$(R_p)_3\,N + R_n\,R_p \longrightarrow (R_p)_4\,NR_n$$

vor, bei welchem, wie hier nur kurz erwähnt werden möge, die Verhältnisse in sehr hohem Grade durch die räumliche Ausdehnung der einzelnen Gruppen $R$ kompliziert werden.

In hohem Grade interessant ist die in ganz neuer Zeit klar erkannte Tatsache, daß die Dissoziation am allerleichtesten dann erfolgt, wenn mit ihr kein Zerfall der fünfwertigen Stickstoffverbindung in zwei gesonderte Moleküle verknüpft ist, sondern — infolge des Vorhandenseins mehrfacher Bindungen in der Nähe des Stickstoffs — lediglich eine intramolekulare Atomverschiebung zustande kommt. So z. B. erleiden die Diaroniumsalze (z. B. $C_6H_5 - \underset{\displaystyle N}{\overset{|||}{N}} - Cl$), für welche die früher bereits in Betracht gezogene Formel mit einem fünfwertigen Stickstoffatom erst in neuerer Zeit streng bewiesen worden ist, wenn man in ihnen das Halogen durch den Rest $CN$ der schwachen Cyanwasserstoffsäure oder den Rest $OH$ des noch schwächer sauren Wassers ersetzt, eine intramolekulare Atomverschiebung

$$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle N}{\overset{}{\underset{|||}{N}}} - CN \longrightarrow C_6H_5\,N = N \cdot CN,$$

$$C_6H_5 \cdot \underset{\displaystyle N}{\overset{}{\underset{|||}{N}}} - OH \longrightarrow C_6H_5\,N = N \cdot OH,$$

welche ihrem Wesen nach eine den Ammoniumsalzen analoge Spaltung bedeutet; so gehen z. B. Derivate von in einem Ring mit doppelten Bindungen befestigten Stickstoff wie das Pyridinjodmethylat (I)

```
        CH                  CH                  CH
 CH  /    \\ CH      CH  /    \\ CH      CH  /    \\ CH
 CH  \\     / CH     CH  \\     / CH     CH  \     / CH·OH
        N—J                 N—OH                N
        |                  CH3                  |
       CH3                                     CH3
        I.                  II.                 III.
```

beim Ersatz des Halogens durch Hydroxyl (II) bereits in der Kälte in Verbindungen über (III), die durch Wanderung des Hydroxyls an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom unter Sprengung der doppelten Bindung entstehen usw.

2. Verbindungen vom Typus $(R_p)_3 N (R_n)_2$ sind in bedeutend geringerer Anzahl bekannt, als Verbindungen vom Typus $(R_p)_4 N R_n$; sie zeigen im allgemeinen einen labileren Charakter als diese letzteren und können daher nicht so leicht dargestellt werden.

Rein isoliert sind bis jetzt Körper von der Formel

$$(R_p)_3 N{<}^{OH}_{OH} \text{ (resp. in Anhydrydform } (R_p)_3 N = O)$$

und

$$(R_p)_3 N{<}^{NO}_{Cl},$$

die vorübergehende, labile Existenz ist nachgewiesen bei Verbindungen von der Formel

$$(R_p)_3 N{<}^{Br}_{CN}$$

und

$$(R_p)_3 N{<}^{Cl}_{OH}.$$

In der Art ihrer Spaltung zeigen alle diese Verbindungen ein doppeltes Verhalten; sie werden — mit geringerer oder größerer Leichtigkeit (messende Versuche fehlen hier, sowohl was den Vorgang ihrer Bildung, als auch ihren Zerfall anbelangt) — entweder so zerlegt, daß die beiden negativen Reste $R_n$ austreten, z. B.

$$(R_p)_3 N(OH)_2 \longrightarrow (R_p)_3 N + (OH)_2 \quad (= O + H_2O)$$
$$(R_p)_3 N{<}^{NO}_{Cl} \longrightarrow (R_p)_3 N + NO \cdot Cl,$$

oder auch so, daß einer der Reste $R_n$ an dem dreiwertigen Stickstoff verbleibt, z. B.

$$(R_p)_3 N{<}^{OH}_{OH} \longrightarrow (R_p)_2 N \cdot OH + R_p \cdot OH,$$
$$(R_p)_3 N{<}^{Br}_{CN} \longrightarrow (R_p)_2 N \cdot CN + R_p \cdot Br,$$
$$(R_p)_3 N{<}^{Cl}_{OH} \longrightarrow (R_p)_2 N \cdot Cl + R_p \cdot OH.$$

Zur Ableitung allgemeinerer Gesetzmäßigkeiten reicht das Tatsachenmaterial im Augenblick noch nicht aus.

Während man die gegenseitigen Beziehungen des drei- und des fünfwertigen Stickstoffs ähnlich wie beim zwei- und vierwertigen Kohlen-

stoff durch die Annahme erklären kann, es seien in Verbindungen $R_3N$ zwei latente Valenzkräfte am Stickstoff vorhanden, die sich gegenseitig absättigen und bei Additionsvorgängen gesprengt werden:

$$R_3N\langle\rangle + xy \longrightarrow R_3N<^x_y,$$

finden wir ein Analogon zu den dreiwertigen Kohlenstoffverbindungen, bei denen wir diese Annahme nicht machen können und die einen so stark ungesättigten Zustand repräsentieren, in denjenigen Verbindungen des Stickstoffs, wo letzterer sich mit vier Valenzen betätigt. Solche vierwertige Stickstoffderivate, deren einzelne Repräsentanten (z. B. Stickstoffdioxyd $NO_2$) man bereits auf anorganischem Gebiete kannte, sind neuerdings auch in einer Gruppe von organischen Substanzen aufgefunden worden. Sie lassen sich als $O = N = O$ deuten, worin ein zweiwertiges Sauerstoffatom durch eine zweiwertige geschlossene, aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen zusammengesetzte Kette ersetzt ist.

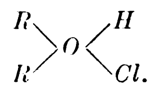
$$R = N = O.$$

Charakteristisch für diese Porphyrexide genannten und noch verhältnismäßig wenig untersuchten Substanzen ist ihr großes Bestreben, durch Aufnahme von Wasserstoff den vierwertigen Zustand des Stickstoffes in einen dreiwertigen umzuwandeln

$$R = N - OH.$$

Ihre weitere Untersuchung dürfte für die Kenntnis der Valenzverhältnisse am Stickstoff von großer Bedeutung sein.

Verhältnismäßig am geringsten sind vielleicht bis jetzt noch unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Valenzänderungen des organischen Sauerstoffs. Daß derselbe in gewissen anorganischen Derivaten (z. B. im Wasser $H_2O$, Wasserstoffsuperoxyd $H_2O_2$) nicht zwei, sondern vier Valenzen betätigt, ist auf Grund physikalischer (optischer) Beobachtungen schon vor längerer Zeit von einigen Seiten angenommen worden. In neuerer Zeit wurden auch — und zwar auf organischem Gebiete — in vereinzelten Fällen Beobachtungen chemischer Art gemacht, welche die Annahme einer Vierwertigkeit nahe legten: man lernte Fälle kennen, wo Substanzen von der allgemeinen Formel $R - O - R$ mit Säuren (z. B. $HCl$) Verbindungen gaben, die sich durch die untenstehende Formel am einfachsten erklären ließen:




Es ist das Verdienst Adolf v. Baeyers, in den letzten zwei Jahren gezeigt zu haben, daß die Fähigkeit, die Bestandteile einer Säure auf-

zunehmen und Verbindungen von Salzcharakter zu bilden, fast allen organischen Sauerstoffverbindungen zukommt, daß Verbindungen vom Typus $R-O-R$ oder $R=O$ sich dem Ammoniak und dessen Substitutionsprodukten nicht ganz unähnlich verhalten, daß gleich wie diese infolge ihres basischen Charakters die Bestandteile einer Säure addieren, so auch jene als schwache Basen fungieren. Die Frage, ob beim Sauerstoff dieser Vorgang analog dem Übergang des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen, mit einem Übergang von der zweiwertigen Form zur vierwertigen verknüpft ist, ob die Säureverbindungen als Analogä der Ammoniumsalze betrachtet werden können, was dann durch die Bezeichnung Oxoniumsalze zum Ausdruck gebracht werden kann, oder vielmehr, ob man die Additionsprodukte richtiger als Aggregate gesonderter Moleküle ($R_2O + HCl$) auffassen soll — diese Frage, die durch rein chemische Beobachtungen keine Erledigung finden konnte, ist von physikalisch-chemischer Seite in Angriff genommen worden und wurde im ersteren Sinne beantwortet.

Wenn auch Molekulargewichtsbestimmungen, Messungen der Leitfähigkeit usw. nicht zu einem definitiven Resultat geführt haben, so zeigte sich aber scharf, daß der Komplex $R_2O \cdot HCl$ in wässriger Lösung wenigstens teilweise in die Ionen $R_2O \cdot H$ und $Cl'$ gespalten ist: denn bei der Elektrolyse findet eine Anreicherung von $R_2O$ an der Kathode statt, was vorläufig nur durch Wanderung des Ions $R_2OH^{\cdot}$ erklärt werden kann. Man hat demnach vorläufig keinen Grund, an der Betätigung von vier Sauerstoffvalenzen in den Verbindungen $R_2O \cdot HS$ ($S =$ Säurerest) zu zweifeln.

Es erscheint nicht unmöglich, daß auch gewisse Körper, die nicht zur Klasse der Oxoniumsalze gehören, den Sauerstoff im vierwertigen Zustand enthalten, so z. B. Additionsprodukte, welche Triphenylmethyl mit sauerstoffhaltigen Körpern wie Äther giebt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown & & \diagup C(EH_5)_3 \\ & O & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown C(EH_5)_3 \end{matrix}$$

gewisse Körper aus der Gruppe der metallorganischen Verbindungen usw., doch läßt sich hierüber noch nichts ganz Sicheres sagen.

Auch die Erkenntnis der näheren Bedingungen, denen die vier um das Sauerstoffatom gruppierten Radikale genügen müssen, damit alle vier von ihm aufgenommen werden, bedarf noch einer vollständigen Aufklärung. Gerade eine Kenntnis dieser Bedingungen, die bloß beim Stickstoff als relativ weiter vorgeschritten bezeichnet werden kann,

bildet das interessanteste Moment beim Studium derjenigen Erscheinungen, die wir als zum Kapitel „Wechsel der Valenz“ angehörend betrachten können und über deren Wesen im allgemeinen eine noch so große, im Vorhergehenden wiederholt betonte Unklarheit herrscht.

(Eingegangen 13. Mai 1904.)

---

# Das Spektrum des Radiums.

Von **J. Precht.**

Literatur.

E. Demarçay, Comptes rendus **127**, 1218, 1898; **129**, 116, 1899; **131**, 258, 1900.
C. Runge, Ann. d. Phys. **2**, 744, 1900. Astrophysical Journal **12**, 1, 1900.
G. Berndt, Physik. Zeitschr. **2**, 180, 1900.
A. Miethe, Physik. Zeitschr. **2**, 267, 1901.
F. Giesel, Physik. Zeitschr. **3**, 578, 1902. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **35**, 3608, 1902.
C. Runge u. J. Precht, Ann. d. Phys. **10**, 655, 1903; Astrophysical Journal **17**, 147, 1903.
F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängen-Tabellen der ultravioletten Funkenspektra. 2. Teil. S. 150. Wien 1902.
C. Runge u. J. Precht, Physik. Zeitschr. **4**, 285, 1903; Astrophysical Journal **17**, 232, 1903.
Frau Curie, Physik. Zeitschr. **4**, 456, 1903.
C. Runge u. J. Precht, Ann. d. Phys. **12**, 407, 1903.
W. Crookes, Proceed. of the Roy. Soc. **72**, 295, 1903.
M. Watts, Phil. Mag. [6] **6**, 64, 1903.
C. Runge, Phil. Mag. [6], **6**, 698, 1903.
C. Runge u. J. Precht, Ber. d. Berl. Akad. **10**, 417, 1904.

Unter den vielen Körpern mit radioaktiven Eigenschaften hat sich bis jetzt einer gefunden, für den mit Sicherheit der Nachweis erbracht ist, daß es sich bei ihm um ein neues Element handelt. Wenn nur sehr geringe Mengen Substanz von noch dazu zweifelhafter Reinheit zur Verfügung stehen, so ist zur Entscheidung in dieser Beziehung die spektroskopische Methode jeder andern weitaus überlegen. Für das Radium ist das Vorhandensein eines charakteristischen Spektrums und damit der Beweis für die elementare Natur dieses Körpers zuerst von Demarçay erbracht worden. Durch das Ehepaar Curie stand ihm

als dem ersten das jeweilig reinste Material zur Verfügung und er hat den violetten Teil des Funkenspektrums bei den verschiedenen Präparaten mit Hilfe eines Prismenspektroskops eingehend untersucht.

Schon die ersten Präparate der Curies, die im wesentlichen aus Bariumchlorid bestanden, zeigten deutlich die stärkste violette Radiumlinie 3815, welche die stärkste Linie des ganzen Spektrums überhaupt ist. Mit dem Fortschreiten der Reinigungsmethoden wuchs die Zahl der sicher als neu nachweisbaren Linien und damit die Gewißheit, daß in der Tat ein neues Element vorlag. Es ist sehr interessant zu verfolgen, wie mit dem wachsenden Gehalt an Radium immer mehr Linien zum Vorschein kommen. Dadurch wird der Gedanke nahegelegt, daß es möglich sein müsse, aus der Zahl und besonders aus der relativen Intensität der Linien Schlüsse auf den Gehalt an Radium zu machen. Allerdings ist zu beachten, daß auch die Art der Erzeugung des Spektrums sowie außer der Menge auch die Natur der beigemengten Körper von bedeutendem Einfluß ist.

Von den zwölf Linien, die Demarçay im reinsten Präparat der Curies entdeckte, vermochte Runge die drei kräftigsten in einem sehr viel schwächeren Präparat ganz anderer Herkunft als Radiumlinien zu bestätigen. Es gelang ihm, diese Linien mit einem Gitter großer Dispersion sehr genau zu messen. Außer der Linie 3815 sind dies die Linien 4682 und 4826. Dagegen waren die im gleichen Jahre (1900) erscheinenden Arbeiten von Miethe und von Berndt ohne wesentlichen Erfolg; eine von Berndt im Ultraviolett gemessene Linie 2706,6 fand sich durch spätere Untersuchungen nicht bestätigt, und auch die Angabe von Miethe, daß seine Radiumaufnahme eine Reihe von roten Radiumlinien zeige, hat sich bei einer Nachmessung seiner Platte durch Runge und Precht als irrtümlich erwiesen.

Einen neuen Anstoß erhielt die spektroskopische Untersuchung des Radiums, als es Giesel gelang, Radiumbromid darzustellen, das die früher bekannten Präparate an Reinheit wesentlich übertraf. Giesel selbst erbrachte den Nachweis, daß das Radium eine Flammenreaktion von ganz außerordentlicher Empfindlichkeit besitzt. Selbst winzige Krystalle des Salzes erteilen der Bunsenflamme eine charakteristische Färbung, die am besten als rein Purpur zu bezeichnen ist. Durch das Entgegenkommen des Herrn Giesel konnten Runge und Precht eine spektroskopische Untersuchung der durch Radium gefärbten Bunsenflamme mit Hilfe des Gitters vornehmen, aus der als wichtigstes Resultat zu entnehmen ist, daß auch das Radium ähnlich wie die ihm chemisch am nächsten stehenden Elemente Barium, Strontium, Calcium in der

Bunsenflamme durch eine besonders helle und scharfe Linie charakterisiert ist. Es ist die Linie 4826, welche, wie die spätere Untersuchung bestätigt hat, in ihrem Verhalten vollkommen den Bunsenflammenlinien *Ba* 5536, *Sr* 4607 und *Ca* 4226 entspricht und zur sicheren Erkennung des Radiums im Flammenspektrum benutzt werden kann. Diese Linie findet sich, wie oben angegeben, auch im Funkenspektrum als kräftige Linie vor. In der Bunsenflamme zeigen sich außerdem zwei kräftige Bänder im Orange und Rot, die möglicherweise dem Verbindungsspektrum des Salzes angehören.

Bei einer von Exner und Haschek vorgenommenen Untersuchung des Funkenspektrums, welche den Zweck hatte, das Radium in die „Tabellen der ultravioletten Spektra aller Elemente“ der Verfasser aufnehmen zu können, stand leider nur ein sehr wenig reines Material zur Verfügung. Es wurden 17 Linien als Radiumlinien angegeben, von denen indessen nach den späteren Untersuchungen von Runge und Precht und von Crookes nur fünf aufrecht zu erhalten sind. Wenigstens sind die Übrigen in sehr viel stärkeren und reineren Präparaten bisher nicht aufgefunden worden. Eine Entscheidung über die Zugehörigkeit unbekannter Linien läßt sich verhältnismäßig leicht durch eine Betrachtung der relativen Intensitäten der Linien treffen. So sind z. B. bei Exner und Haschek die stärksten Radiumlinien mit den geringen Intensitätswerten 3 und 1 belegt und eine große Zahl anderer Linien, die nahezu gleich stark sind, wurden gar nicht wahrgenommen. Von den schon von Demarçay beobachteten Linien finden sich bei Exner und Haschek nur drei wieder; dadurch werden dann die Übrigen, die auch alle nur sehr kleine Intensität gehabt haben, sehr unwahrscheinlich. Bei solchen vergleichenden Betrachtungen muß allerdings beachtet werden, daß abweichende Bedingungen der Erzeugung der Spektra auch die relativen Intensitäten der Linien verändern können. Immerhin sind diese Veränderungen, wenn es sich in beiden Fällen um Spektra gleicher Art, wie hier um Funkenspektra handelt, nicht so groß, daß nicht eine sichere Entscheidung möglich wäre.

Mit den sehr reinen Gieselschen Präparaten haben Runge und Precht eine sorgfältige Untersuchung des Radiumspektrums durchgeführt, welche sich im Gegensatz zu den früheren Arbeiten nicht auf den leicht photographierbaren Teil beschränkte; es gelang mit Hilfe farbenempfindlich gemachter Platten das Spektrum bis zur Linie 5814 im Gelb zu erweitern. Dabei konnten die kräftigen Linien im Violett mit einem Gitter sehr großer Dispersion aufgenommen werden und waren infolgedessen mit weit größerer Genauigkeit als bisher bestimmbar. Von den

schon von Demarçay aufgefundenen Linien erwiesen sich zwei als unwahrscheinlich, denen Demarçay die beträchtlichen Intensitäten 5 und 7 beigelegt hat. Diese Linien müssen als Bariumlinien angesehen werden. Dagegen fanden sich alle andern Linien Demarçays bei den zahlreichen Aufnahmen gut bestätigt. Im äußersten Ultraviolett wurden drei starke Linien aufgefunden, von denen sich die eine ganz schwach auch bei Exner und Haschek vorfindet. Besonders durch das Hinzukommen der grünen und gelben Linien stieg die Gesamtzahl der Radiumlinien auf vierzig gegen zwölf bei Demarçay. Auf Grund dieses Materials ließ sich die Frage erörtern, ob das Radium zu den Grundstoffen gehört, die sich auch auf der Sonne vorfinden. Diese Frage ist zu verneinen. Unter den von Rowland gemessenen Sonnenlinien findet sich keine von allen starken Radiumlinien. Zur leichteren Erkennung der Salzlinien zum Unterschied von den Linien des Elektrodenmetalls (Platin) und den Luftlinien haben Runge und Precht den Kunstgriff gebraucht, die Funkenstrecke mit Hilfe zweier Quarz-Zylinderlinsen möglichst stigmatisch abzubilden. Dabei unterscheiden sich dann die verschiedenen Liniengruppen ohne Weiteres durch Länge und Höhenlage von einander, so daß eine leichte Erkennung der Salzlinien möglich wird.

Während Runge und Precht das Funkenspektrum des in eine Platinschlinge eingeschmolzenen Bromids beobachteten, hat fast gleichzeitig Crookes die Lösung des Nitrats untersucht. Er benutzte dabei einen Quarz-Spektrographen mit fünf $60^0$-Prismen und photographierte zur Bestimmung der Wellenlängen auf denselben Film das Eisenspektrum. Die Lösung des Nitrats wurde in einen sorgfältig konstruierten Fulgurator gebracht, der ermöglichte, die verspritzten Teile der Lösung wieder zu sammeln. Crookes hat nur den violetten und ultravioletten Teil des Spektrums untersucht; seine Anordnung verlangte für diesen Teil acht Einzelaufnahmen. Er findet in dem von Demarçay beobachteten Bezirk nur einige der von diesem festgestellten Linien wieder, dabei einzelne, wie 4341, mit so kleiner Intensität, daß vier von ihm angegebene neue Linien keine sehr große Wahrscheinlichkeit haben.

Durch die bis jetzt besprochenen Arbeiten ist das Spektrum des Radiums jedenfalls soweit festgelegt, daß der spektroskopische Nachweis des Vorhandenseins von Radium mit Leichtigkeit geführt werden kann. Es soll nun auf diejenigen Arbeiten eingegangen werden, die sich mit Beziehungen zwischen dem Spektrum und dem Atomgewicht des Radiums beschäftigen. Dabei ist die Bemerkung vorauszuschicken, daß bis jetzt noch kein Radiumpräparat existiert hat, in dem nicht spek-

troskopisch Barium nachgewiesen wäre. Das gilt auch für das von **Demarçay** untersuchte Präparat der **Curies**, nachdem **Runge** und **Precht** gezeigt haben, daß sich in **Demarçays** Spektrum zwei Bariumlinien finden, denen dieser die beträchtlichen Intensitäten 5 und 7 gab. Diese beiden Linien sind in reineren, aber ebenfalls noch bariumhaltigen Präparaten nicht mehr zu sehen. Das betreffende **Curie**sche Präparat ist aber dasjenige, mit dem Frau **Curie** ihre Atomgewichtsbestimmung ausgeführt hat. Notwendig muß also der von Frau **Curie** bestimmte Wert zu klein sein, wobei man einstweilen die Frage nach dem Betrag der Abweichung ganz offen lassen kann. Es zeigt demnach diese Überlegung, daß vorläufig einwandfreien Schlüssen *aus dem Spektrum* des Radiums auf das Atomgewicht größere Beweiskraft zukommen muß, denn diese sind ganz unabhängig von dem gleichzeitigen Vorhandensein eines oder mehrerer anderer Elemente.

Beziehungen zwischen dem Spektrum der Körper und ihrem Atomgewicht sind seit langem bekannt. Allen diesen Beziehungen wird zweckmäßig nicht die Wellenlänge selbst zu Grunde gelegt, sondern ihr Reziprokes, die Schwingungszahl. Insbesondere für die Differenz der Schwingungszahlen zweier Linien, kurz als Schwingungsdifferenz bezeichnet, ergeben sich einfache gesetzmäßige Beziehungen. Für die Alkalien haben schon **Rydberg** und **Kayser** und **Runge** den Zusammenhang aufgefunden, daß ihre stärksten Linien sich durch eine einfache Formel in einer Reihe darstellen lassen, der sogenannten Hauptserie. Die einzelnen Glieder dieser Reihe bestehen aus je zwei Linien. Bildet man für diese Linienpaare die Differenz ihrer Schwingungszahlen, so findet man, daß die Schwingungsdifferenz der Linien des ersten Linienpaares der Hauptserie bei den Alkalien in einfacher Weise mit dem Atomgewicht zusammenhängt; es ist nämlich diese Schwingungsdifferenz sehr nahe proportional dem Quadrat des Atomgewichts.

Auch bei anderen Gruppen chemischer Elemente sind derartige Reihen von Linien mit gesetzmäßigem Zusammenhang beobachtet worden. Diese Linienserien geben die Möglichkeit, die Spektren verwandter chemischer Elemente aufeinander zu beziehen. Man kann mit Sicherheit sagen, daß die Linien des einen Elements für dieses dieselbe Rolle spielen, wie die entsprechenden Serienlinien für ein anderes Element. So lassen sich demnach die Spektra verwandter chemischer Elemente Punkt für Punkt einander zuordnen. Die einander entsprechenden Linien nennt man *homolog*.

Für sehr viele Elemente hat man indessen die Spektra bis jetzt

nicht in Serien aufzulösen vermocht. Dennoch kann man in manchen Fällen über die Zusammengehörigkeit der Linien etwas aussagen. Zum Beispiel zeigt sich bei der hier besonders interessierenden Gruppe der alkalischen Erden, daß alle diese Körper in der Bunsenflamme eine besonders charakteristische scharfe und helle Linie aufweisen, die überall ein durchaus analoges Verhalten zeigt. Bringt man viel Salz in die Flamme, so wird gerade diese Linie außerordentlich viel heller, verbreitert sich, und kehrt sich schließlich um. Man kann schon daraus folgern, daß dieser Hauptbunsenflammenlinie bei den betreffenden Elementen eine gemeinsame Bedeutung zukommen muß.

Es gibt indessen noch ein anderes, viel schärferes Kriterium, aus dem die Homologie von Linien verschiedener Spektra mit Sicherheit erkannt werden kann. Das ist die als Zeeman-Effekt bekannte Erscheinung, die an den Linien beobachtet wird, wenn man die das Spektrum erzeugende Lichtquelle in ein sehr starkes magnetisches Feld bringt. Sie besteht darin, daß jede einzelne Linie in mehrere Linien aufgespalten wird. Das Wichtige ist, daß die Art der Zerlegung im magnetischen Felde für die betreffende Linie charakteristisch ist. Das heißt, daß einander entsprechende Linien bei verschiedenen Elementen in genau gleicher Weise in Komponenten gespalten werden. Erklärlich wird diese Tatsache der magnetischen Zerlegung der Linien, wenn man sich vorstellt, daß die in der erzeugenden Lichtquelle schwingenden Teilchen elektrisch geladene Körper (Elektronen) sind, deren Bewegungen durch das Magnetfeld in gesetzmäßiger Weise beeinflußt werden. Die einfachste Art der magnetischen Zerlegung ist die Aufspaltung in drei Komponenten, doch kommen außerdem eine große Anzahl anderer typischer Zerlegungen vor, wie vier, sechs, neun und mehr Komponenten. Wie schon angedeutet, kann man nach den Untersuchungen von Runge und Paschen homologe Linien der Spektra verschiedener Elemente daran erkennen, daß diese die gleiche Art der Zerlegung aufweisen, und zwar ist in diesen Fällen nicht nur der Typus der Zerlegung der gleiche, sondern die Übereinstimmung läßt sich zahlenmäßig verfolgen. Mißt man nämlich die Abstände der Komponenten in denselben Einheiten wie die Schwingungszahlen, so findet sich für die homologen Linien genau dieselbe Größe der Zerlegung, bei jedem der Elemente einer zusammengehörigen Gruppe.

Vergleicht man nun in dieser Beziehung die Elemente der Gruppe der alkalischen Erden, so zeigt sich, daß auf diese Weise Paare von Linien bei den verschiedenen Elementen aufgefunden werden, die noch eine andere sehr nahe Verbindung miteinander haben. Für diese Linien-

paare gilt nämlich das Gesetz, daß die Differenz der Schwingungszahlen der Paare für jedes Element eine Konstante ist. Dieses Gesetz gehört zu den wenigen Naturgesetzen, die mit aller Strenge erfüllt sind und um so genauer nachgewiesen werden, je weiter die Genauigkeit der Messungen sich treiben läßt. Die drei Linienpaare der Gruppe der alkalischen Erden sind von Runge und Paschen in Analogie mit den Spektren der Alkalien als Linienpaar der Hauptserie, Linienpaar der ersten und Linienpaar der zweiten Nebenserie bezeichnet worden.

Um die von Runge und Paschen für *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* als homolog nachgewiesenen Linien auch beim Radium aufzufinden und damit auch die Linienpaare des Radiums festzulegen, haben Runge und Precht das Funkenspektrum des Radiums im magnetischen Felde untersucht. Dabei hat sich nun in der Tat gezeigt, daß die Linien des Radiums sich denen der übrigen alkalischen Erden vollkommen analog verhalten. Auch hier sind drei Linienpaare aufgefunden, die sich ebenso als Hauptserie und erste und zweite Nebenserie charakterisieren lassen. Der strenge Nachweis für die richtige Auswahl der Linien ergibt sich einmal aus ihrer Lage und Intensitätsverteilung, dann aber vor allem aus der typischen und zahlenmäßigen Übereinstimmung ihrer magnetischen Zerlegung. Die Abstände der Komponenten sind, in der Skala der Schwingungszahlen gemessen, für sämtliche den Paaren angehörige Radiumlinien durch die gleichen Zahlenwerte gegeben, wie bei den entsprechenden von Runge und Paschen gemessenen Linien von *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*. Um eine Vorstellung von der Größe der Versuchsfehler zu geben, sei erwähnt, daß die größte Abweichung in den Zerlegungen der Linien bei den verschiedenen Elementen, wenn man sie ganz einer fehlerhaften Bestimmung der Wellenlänge der Radiumlinie zuschreibt, nur wenig mehr als zwei Hundertstel einer Angströmschen Einheit beträgt. Die Zusammengehörigkeit der Linien in den Paaren endlich wird bewiesen durch die Gleichheit ihres Abstandes in der Skala der Schwingungszahlen, das heißt, durch die Konstanz ihrer Schwingungsdifferenz. Wenn man bedenkt, daß die beobachteten Arten der magnetischen Zerlegung charakteristische Typen sind, die bei den in Rede stehenden Elementen nur bei den Linien der Paare vorkommen, so wird man mit Sicherheit folgern können, daß ein Zweifel über die Zugehörigkeit des Radiums zur Gruppe der alkalischen Erden nicht mehr bestehen kann.

Eine weitere, sehr wichtige Frage ist nun die nach etwaigen Zusammenhängen zwischen den homologen Linien der Spektren verschiedener Elemente und ihrem Atomgewicht. Die konstanten Abstände der

Linien der drei Linienpaare, in Schwingungszahlen ausgedrückt, sind das besondere Merkmal der Spektren von *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Ra*; stellt man diese gleichen Abstände für die verschiedenen Elemente zusammen, so zeigt sich, daß die Schwingungsdifferenz mit dem Atomgewicht wächst, und zwar, wie Runge und Precht bemerkt haben, in einer durch eine empirische Formel sehr genau darstellbaren Weise. Trägt man nämlich die Logarithmen von Atomgewicht und Schwingungsdifferenz als Koordinaten auf, so liegen die dadurch erhaltenen Punkte außerordentlich genau auf einer geraden Linie. Man kann diese Linie dazu benutzen, einen Schluß auf das Atomgewicht des Radiums zu machen. Dadurch fand sich das Atomgewicht des Radiums gleich 258. Allerdings muß man sagen, daß dieser Wert aus der betreffenden geraden Linie extrapoliert ist und daher auf absolute Zuverlässigkeit keinen Anspruch machen kann. Immerhin ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung für Magnesium, Calcium, Strontium, Barium so gut, daß man eine so große Abweichung, wie sie Frau Curies experimentell bestimmter Wert 225 verlangen würde, nicht für wahrscheinlich halten kann. Frau Curie hat gegen den spektroskopisch ermittelten Wert eingewandt, daß Demarçays spektroskopischer Befund für die Reinheit ihres Materials spräche. Dieses beste Radiumchlorid wies nach Demarçay die zwei stärksten Bariumlinien nur spurenweise auf. Dabei war das mit diesem Präparat gefundene Atomgewicht nicht wesentlich verschieden von dem mit einem stärker bariumhaltigen bestimmten, Frau Curie meint nun, man könne gar nicht erklären, daß das Bariumspektrum bedeutend stärker werden sollte, wenn der Gehalt an Barium von 19 auf 20 Proz. steigt, wie es sein müßte, falls das höhere Atomgewicht richtig wäre.

Dem gegenüber ist darauf hinzuweisen, daß, so sicher aus der Anwesenheit von Linien auf das Vorhandensein eines Elements geschlossen werden kann, doch keineswegs aus der Abwesenheit von Linien mit Sicherheit die Reinheit eines Stoffes folgt. Außerdem hat die Untersuchung des reinsten von Giesel dargestellten Radiumbromids ergeben, daß unter den von Demarçay angeführten Radiumlinien sich zwei befinden, von denen sicher ist, daß sie schwache Bariumlinien sind. Demarçay gibt diesen Linien die beträchtlichen Intensitäten 5 und 7. Daraus geht unzweifelhaft hervor, daß das von Demarçay untersuchte Präparat keineswegs rein war. Andererseits kann darauf hingewiesen werden, daß die spektroskopische Methode der Ermittelung des Atomgewichts frei ist von der mehr oder weniger großen Reinheit des Materials, während irgend welche Beimengungen von Barium den ex-

perimentell bestimmten Wert notwendig zu klein ergeben müssen. Der Wert 225 würde dagegen sicher besser in das periodische System der Elemente passen, wenngleich zu sagen ist, daß dieses System noch nicht als völlig einwandfrei angesehen werden kann.

Von Watts ist ein sehr merkwürdiger Versuch gemacht worden, das Atomgewicht des Radiums auf spektroskopischem Wege zu ermitteln. Watts findet aus seinen Betrachtungen genau das gleiche Atomgewicht, das Frau Curie experimentell bestimmt hat. Indessen hat Runge darauf hingewiesen, daß Watts nach seiner Methode ebenso gut jeden andern Wert zwischen 0 und 300 hätte finden können. Watts geht aus von einer Beziehung, auf die Ramage aufmerksam gemacht hat. Nach Ramage liegen homologe Linien verschiedener Spektra angenähert auf geraden Linien, wenn man die Schwingungszahlen als Abszissen, die Quadrate der Atomgewichte als Ordinaten aufträgt. Wenn dieses Gesetz richtig ist, kann es natürlich dazu dienen, das Atomgewicht eines Elements aus dem Atomgewicht zweier anderer zu berechnen, sobald drei homologe Linien in ihren Spektren bekannt sind. Während nun Ramage sehr sorgfältig definiert, was man unter homologen Linien versteht, beschränkt sich Watts keineswegs auf solche Linien, sondern benutzt Linien, von denen wir sicher wissen, daß sie nicht homolog sind. Auf diese Weise kann man jedes beliebige Atomgewicht herausrechnen. Man braucht dazu nur zum Beispiel eine Radium- und eine Strontiumlinie so auszuwählen, daß die sie verbindende Gerade in ein Gebiet des Bariumspektrums fällt, in dem die Bariumlinien sehr dicht liegen. Man ist dann sicher, daß die Gerade sehr in die Nähe einer Bariumlinie fällt. In einer gegen Watts' Berechnung gerichteten Polemik bestimmt auf diese Weise Runge das Atomgewicht des Radiums zu 100, wobei dieser Wert sich als Mittel aus sechs sehr nahe übereinstimmenden Einzelwerten ergibt. Ebenso willkürlich ist eine zweite Bestimmungsart von Watts, bei welcher die Schwingungsdifferenz proportional dem Quadrat des Atomgewichts gesetzt wird, ebenfalls wieder, ohne diese Beziehung auf homologe Linien zu beschränken. Beide Gesetze sind in Wirklichkeit, wie Runge zeigt, für homologe Linien, auf die sie allein angewandt werden dürften, im Falle des Radiums und der chemisch verwandten Elemente nicht erfüllt.

Wenn auch die spektroskopische Bestimmung des Atomgewichts von Radium nur einen ersten Versuch auf diesem Gebiete darstellt, so darf man doch bei der großen Genauigkeit der spektroskopischen Me-

thoden gespannt sein, wie sich bei fortgesetzter Reinigung der Radiumpräparate das auf chemischem Wege bestimmte Atomgewicht herausstellen wird.

Hannover, Techn. Hochschule, Mai 1904.

(Eingegangen 2. Mai 1904.)

---

# Vorgeschlagene Erklärungen der Radioaktivität.

Von **J. Stark.**

Literatur.

H. Becquerel, C. R. **122**, 503, 1087, 1896; **133**, 977, 1901.
S. Curie, Rev. gén. des sciences, 30. jan. 1899.
J. Perrin, Rev. scient., février 1901.
P. u. S. Curie, C. R. **134**, 85, 1902.
E. Rutherford u. F. Soddy, Phil. Mag. **4**, 370, 569, 1902; **5**, 576, 1903.
H. E. Armstrong, Proc. Roy. Soc. **70**, 99, 1902.
H. E. Armstrong u. F. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. **72**, 258, 1903.
F. Re, C. R. **136**, 1393, 1903.
J. J. Thomson, Nat. **67**, 601, 1903; Phil. Mag. **7**, 237, 1904.
W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., Stuttgart 1903, S. 139, 140.
R. Schenck, Berl. Ber. 1904, 37.
Lord Kelvin, Phil. Mag. **7**, 220, 1904.

§ 1. **Relativer Wert der Hypothesen.** — Die Hypothesen haben in der Naturwissenschaft lediglich die Bedeutung eines Hilfsmittels zur Erforschung und Darstellung der Naturerscheinungen, welche unserer Erfahrung zugänglich sind. Nach dem Zweck kann man zwischen zwei Arten von Hypothesen unterscheiden. Wir können in einer Gruppe von Erscheinungen alle ins Spiel tretenden Faktoren aufgesucht, ihr Zusammenwirken quantitativ in Gesetz beschrieben haben; zu ihrer systematischen Darstellung in den Anschauungsformen unseres Denkens benötigen wir aber dann immer Hypothesen, allgemeine Annahmen, aus denen die speziellen beobachteten Tatsachen sich folgern lassen. Diese Hypothesen der systematischen Darstellung sind mit großer Sorgfalt und in möglichst kleiner Zahl zu wählen. Der experimentellen Erforschung einzelner Erscheinungen dienen die sogenannten

Arbeitshypothesen; an sie sind weniger strenge Anforderungen zu stellen. Sie dienen dazu, vorläufige bestimmte Vorstellungen von dem Wesen eines Vorganges zu liefern und daraus Folgerungen für neue Versuche ableiten zu können; die Arbeitshypothese soll zu Versuchen nach festen Zielpunkten anregen. Eine Arbeitshypothese kann sich schließlich als falsch erweisen, aber wenn sie zu fruchtbaren Versuchen geführt hat, so ist sie nützlich gewesen. Wir müssen freilich die Arbeitshypothese nicht um ihrer selbst willen behalten, sondern immer bereit sein, sie mit einer leistungsfähigeren zu vertauschen.

Werden neue ungeahnte Erscheinungen entdeckt, so werden in der Regel sofort Systemhypothesen für sie gebildet, bevor sie noch experimentell durchforscht sind; und zwar geht das Streben zumeist dahin, die neuen Erscheinungen einem System bereits bekannter Erscheinungen einzugliedern. Dieses Streben gibt aber keine günstige psychische Disposition für die experimentelle Forschung und die Erkenntnis des Neuartigen.

Verfrühte Systemhypothesen und auch Arbeitshypothesen bekämpfen häufig in unfruchtbarer Weise einander, anstatt sich friedlich nebeneinander an die Arbeit zu machen und das Experiment zu leiten. Man glaubt nicht selten eine Hypothese widerlegt zu haben, indem man eine neue Hypothese zur Erklärung der fraglichen Erscheinung aufstellt.

In diesem Zusammenhang mag eine Äußerung Herrn und Frau Curies über zwei Arten von Hypothesen wiederholt werden (Compt. rend. **134**, 87, 1902). „Beim Studium unbekannter Phänomene kann man sehr allgemeine Hypothesen machen und Schritt für Schritt unter Mithilfe des Experiments vorgehen. Dieses sichere und methodische Vorgehen ist notwendiger Weise langsam. Man kann aber auch kühne Hypothesen machen, indem man sich von dem Mechanismus der Erscheinungen bestimmte Vorstellungen bildet; dieses Verfahren hat den Vorteil gewisse Versuche anzuregen und besonders Schlußfolgerungen zu erleichtern, indem es sie weniger abstrakt durch den Gebrauch eines Bildes macht. Indes kann man nicht hoffen, auf diese Weise a priori eine umfassende Theorie zu ersinnen, welche mit der Erfahrung in Übereinstimmung ist. Die speziellen Hypothesen schließen beinahe sicher ein Stück Irrtum in sich neben einem Stück Wahrheit; dieses letztere Stück macht, falls es vorhanden ist, lediglich einen Teil der allgemeineren Erklärung aus, zu der man eines Tages zurückzukehren hat."

§ 2. **Radioaktivität als aktuelle und potentielle Eigenschaft des chemischen Atoms.** — Der Entdecker der Radioaktivität, H. Becquerel, hat bereits im Jahre 1896 dem Elemente Uran die Radio-

aktivität als atomische Eigenschaft zugeschrieben. Er schreibt C. R. **122,** 1087, 1896: „J'ai donc été conduit à penser que l'effet était dû à la présence de l'élément uranium dans ses sels, et que le métal donnerait des effets plus intenses que ses composés." Ebenso haben Frau und Herr Curie schon im Anfang ihrer Untersuchung die Annahme gemacht, dass die Radioaktivität eine Eigenschaft des chemischen Atoms sei. Diese Annahme war der leitende Gesichtspunkt bei der Isolierung des neuen Elementes Radium. Sie bestätigte sich in allen bisherigen Untersuchungen. Es zeigt sich, daß die Becquerelstrahlung einer bestimmten Menge aktiver Atome (Radium, Uran, Thor), unabhängig ist von ihrer chemischen Bindung an Atome anderer Art und ebenso unabhängig ist von dem physikalischen Zustand des aktiven Stoffes. Die Radioaktivität kann also chemischen Atomen nicht künstlich mitgeteilt werden, indem man gewisse molekulare Verbindungen herstellt oder löst.

Die Hypothese, daß die Radioaktivität eine Eigenschaft des Atoms sei, enthält noch nichts über die Art des radioaktiven Vorganges am Atom; auch sagt sie nichts darüber, ob von den Atomen des betrachteten Elementes gleichzeitig sämtliche oder nur einzelne wenige Energie spontan abgeben. Man kann nämlich die Annahme machen, daß die Radioaktivität oder die ihr entsprechende Strahlung und Wärmeabgabe gleichzeitig an allen Atomen des aktiven Elementes vorhanden, daß sie eine aktuelle Eigenschaft der Atome sei. Wahrscheinlicher ist indessen die Hypothese, daß zwar sämtliche Atome eines aktiven Elementes fähig sind, Becquerelstrahlung und Wärme aus sich zu entbinden, daß dagegen in einem bestimmten Moment nur sehr wenige Atome diese potentielle Eigenschaft wirklich betätigen.

Die zweite Hypothese, daß die Radioaktivität an den meisten Atomen potentiell und nur an sehr wenigen aktuell sei, wird durch folgende Erfahrung sehr wahrscheinlich gemacht. Radium sendet negative Elektronen aus; es geht von dem radiumhaltigen Stoff beständig ein Strom negativer Elektronen fort; nach W. Wiens[1]) Messungen über die Selbstelektrisierung des Radiums liefert 1 g Radiumatome in 1 sec ungefähr $10^{10}$ negative Elektronen. Deren Geschwindigkeit ist von der Größenordnung $2 \cdot 10^{10}$ cm · sec$^{-1}$; nehmen wir an, daß sie diese durch irgend eine Wirkung erhielten, indem sie eine Wegstrecke von der Ordnung des Durchmessers eines Moleküls $l = 2 \cdot 10^{-8}$ cm mit der mittleren Geschwindigkeit $v = 10^{10}$ cm · sec$^{-1}$ durchliefen. Dann ist die Zeitdauer der Emission eines negativen Elektrons von der

1) W. Wien, Physik. Zeitschr. 4, 624, 686, 1903.





Ordnung $t = \frac{l}{v} = 2 \cdot 10^{-18}$ sec. Werden in 1 sec $10^{10}$ Elektronen von 1 g Radium $= 3 \cdot 10^{21}$ Radiumatomen zur Emission gebracht, so sind momentan in Emission begriffen $10^{10} \cdot t = 10^{10} \cdot 2 \cdot 10^{-18} = 2 \cdot 10^{-8}$ negative Elektronen. Das Verhältnis der Zahl momentan emittierter Elektronen zur Zahl der momentan vorhandenen Radiumatome ist also von der Ordnung $10^{-29}$. Die einzige wahrscheinliche Deutung dieses Resultates ist, daß nur ein sehr kleiner Bruchteil der in 1 g Radium vorhandenen Atome aktuell aktiv ist, daß selbst in 1 g Radium die Emission negativer Elektronen in Pausen erfolgt, die lang sind, verglichen mit der Dauer der Beschleunigung oder Emission eines einzelnen Elektrons, ähnlich wie die Pausen zwischen den einzelnen Schüssen langsam feuernder Artillerie lang sein mögen, verglichen mit der Zeit, in welcher das Geschoß das Geschützrohr durchläuft.

§ 3. **Sonnenhypothese der Radioaktivität.** — Re stellt sich die radioaktiven Atome als kleine Sonnen vor, welche Energie ausstrahlen infolge ihrer Bildung aus kleineren Teilatomen. „Es erscheint natürlich anzunehmen, daß diese Teilchen, aus denen die Atome bestehen, früher frei gewesen sind und daß sie einen Nebel von äußerster Feinheit gebildet haben, daß sie sich später um Kondensationszentren vereinigt und so unendlich kleine Sonnen gebildet haben, welche im Laufe einer späteren Kontraktion stabile und definitive Formen angenommen haben, welche die uns bekannten Elemente sein würden und mit kleinen erloschenen Sonnen vergleichbar wären. Die größeren Sonnen, die nicht erloschen sind, würden die Atome der radioaktiven Körper darstellen." Hieraus glaubt Re erklären zu können, warum die radioaktiven Körper ein sehr großes Atomgewicht haben und beständig (infolge von Kontraktion) Energie entbinden.

Die Sonnenhypothese enthält als Teil die Hypothese, daß die Radioaktivität an allen Atomen eines aktiven Elementes aktuell sei. Auch antwortet sie nur auf die erste Frage des Problems der Radioaktivität, auf die Frage, nach der Herkunft der Energie der radioaktiven Körper. Die zweite Frage des Problems, die Frage nach der Natur der beobachteten materiellen Änderungen in radioaktiven Stoffen, beantwortet sie nicht oder doch nur in einer unklaren Andeutung.

Perrin, dessen Mitteilung in der Revue scientifique dem Referenten leider nicht zugänglich war, scheint die Sonnenhypothese schon vor Re aufgestellt zu haben. Herr und Frau Curie äußern sich über seine Ansicht in folgenden Worten: „M. Perrin assimile chaque atome à

un système planétaire dont certaines particules chargées négativement pourraient s'échapper."

§ 4. **Fluoreszenzhypothese.** — Ohne sich definitiv für die eine oder andere Hypothese zu entscheiden, geben Herr und Frau Curie zwei Möglichkeiten an zur Erklärung der Energieentbindung aus radioaktiven Körpern: „1. Jedes radioaktive Atom besitzt in potentieller Form die Energie, welche es entbindet; 2. das radioaktive Atom ist ein Mechanismus, welcher beständig von außen her die Energie empfängt, welche es entbindet." Im zweiten Falle könnte nach ihnen die Energie „unbekannten Quellen entlehnt sein, z. B. Strahlungen von denen wir nichts wissen. Es ist in der Tat wahrscheinlich, daß wir wenig Dinge von dem uns umgebenden Medium kennen, da unsere Kenntnisse auf diejenigen Erscheinungen beschränkt sind, welche auf unsere Sinne wirken, direkt oder indirekt." Man kann demnach annehmen, daß die radioaktiven Atome eine von außen kommende Strahlung absorbieren, in Wärme oder in eine neue Strahlung verwandeln, ähnlich wie es ein fluoreszierender Körper mit den gewöhnlichen Lichtstrahlen macht.

Mit Entschiedenheit sprechen sich Armstrong und Lowry für die vorstehende Fluoreszenzhypothese aus. „Es erscheint uns gerechtfertigt die Aktivität des Radiums versuchsweise nur als eine gesteigerte Form von Fluoreszenz zu betrachten, in welcher unbekannte Strahlen — im allgemeinen fähig Substanzen zu durchdringen — absorbiert und bemerkbar gemacht werden. Eine solche Erklärung ist für den Standpunkt des Chemikers wenigstens ebenso verständig als eine Erklärung, welche annimmt, daß die Natur Radium allein von allen Elementen mit selbstmörderischer Sucht begabt hat."

Auch Lord Kelvin zieht die Fluoreszenzhypothese vor zur Erklärung der Energieentbindung aus radioaktiven Stoffen. „Ich wage die Vermutung auszusprechen, daß irgendwie Ätherwellen dem Radium Energie zuführen mögen, während es an die umgebende Materie Wärme abgibt."

Die Fluoreszenzhypothese enthält ebenfalls die Annahme, daß die Radioaktivität an allen Atomen aktuell sei. Den Einwand, welcher oben dieser unwahrscheinlichen Hypothese gemacht wurde, mag man vielleicht durch folgende neue Hypothese zurückzuweisen versuchen. Die Ausstrahlung negativer Elektronen hat nichts mit der radioaktiven Wärmeentwicklung und dem eigentlich radioaktiven Vorgang zu tun. Lord Kelvin macht in dieser Hinsicht folgende Annahme. „Die gewöhnlichen thermischen Bewegungen innerhalb eines festen, flüssigen

oder gasförmigen Körpers müssen zufällige Ausschleuderungen von Elektronen aus der Substanz veranlassen; und die Bewegung dieser Elektronen unter dem Einfluß einer elektrostatischen Kraft muß zur elektrischen Leitfähigkeit eines Gases beitragen. — So muß jede Substanz, fest, flüssig oder gasförmig, Radioaktivität besitzen. — Wie können wir diese ungeheure Radioaktivität des Radiums erklären? Ich wage die Vermutung auszusprechen, daß es vielleicht daher kommt, daß es außerordentlich viele Elektronen besitzt." Dieser Ausweg, diese Erklärung der Ausstrahlung negativer Elektronen durch radioaktive Stoffe ist indessen folgenden Tatsachen gegenüber kaum haltbar. Die Zahl der Ionen, die in einem Gas von konstanter Dichte in der Zeiteinheit scheinbar spontan erzeugt werden, ist unabhängig von der Temperatur des Gases und der umgebenden Gefäßwand.[1]) Ferner ist die elektrische Strahlung abgeschlossener radioaktiver Stoffe und die Abnahme dieser Strahlung mit der Zeit unabhängig von der Temperatur, von Weißglut bis zur Temperatur der flüssigen Luft.[2]) Endlich zeigt sich nach den Versuchen von E. Rutherford und H. T. Barnes[3]) ein inniger Zusammenhang zwischen elektrischer Strahlung und der Wärmeentwicklung in den verschiedenen Stufen der materiellen Umwandlung in Radiumpräparaten.

Abgesehen von der eben besprochenen Schwäche, enthält die Fluoreszenzhypothese nichts über die materiellen Umwandlungen in einem radioaktiven Stoff, deren Nachweis wohl kaum mehr angezweifelt werden kann. Zur Erklärung dieses wichtigsten Problems der Radioaktivität müßte die schon an sich unsichere Fluoreszenzhypothese neue Hypothesen zu Hilfe rufen.

Von der vorstehenden Fluoreszenzhypothese ist nach der Ansicht des Verfassers die von H. Becquerel (C. R. **122**, 503, 1896) in folgenden Worten ausgesprochene Phosphoreszenzhypothese zu unterscheiden. „Une hypothèse qui se présente assez naturellement à l'esprit serait de supposer que ces radiations, dont les effets ont une grande analogie avec les effets produits par les radiations étudiées par M. M. Lenard et Röntgen seraient des radiations invisibles émises par phosphorescence, et dont la durée de peristance serait infiniment plus grande que la durée de peristance des radiations lumineuses émises par ces corps." Es dürfte nämlich wenig Zweifel darüber bestehen, dass die

1) J. Patterson, Phil. Mag. **6**, 231, 1903.

2) H. Becquerel, C. R. **133**, 199, 979, 1903; E. Rutherford u. F. Soddy, Phil. Mag. **4**, 385, 1902; P. Curie, C. R. **135**, 857, 1903.

3) E. Rutherford u. H. T. Barnes, Phil. Mag. **7**, 202, 1904.

Phosphoreszenz von längerer Dauer auf einer materiellen Umwandlung des phosphoreszierenden Körpers beruht. Die Phosphoreszenzhypothese ist also im Grunde eine Umwandlungshypothese, welche die Frage nach dem Träger der Umwandlung offen lässt.

§ 5. **Neutronhypothese.** — Eine interessante Erklärung der Radioaktivität deutet Nernst an. „Wir hätten demgemäß zwei neue einwertige Elemente anzunehmen, deren Atome auf diejenigen der übrigen Elemente keine Newtonsche Anziehung ausüben oder wenigstens keine merkliche, wohl aber untereinander wirken, indem gleichartige sich abstoßen, ungleichartige sich anziehen (Coulombs Gesetz); als Symbol dieser beiden Elemente wählen wir die Zeichen $\oplus$ und $\ominus$ und wir können ihre Atome passend als positive und negative Elektronen bezeichnen. Die chemischen Verbindungen dieser beiden, wie erwähnt, einwertigen Elemente haben wir dann offenbar in den freien Ionen zu erblicken. — Ob auch die Verbindung zwischen einem positiven und einem negativen Elektron ($\oplus\ominus$ = Neutron, elektrisch neutrales masseloses Molekül) reale Existenz besitzt, ist offenbar eine Frage von hoher Bedeutung: wir wollen annehmen, daß Neutronen überall, wie der Lichtäther, vorhanden seien, und können hinzufügen, daß ein mit diesen Molekülen erfüllter Raum gewichtslos, elektrisch nichtleitend, aber elektrisch polarisierbar sein, d. h. Eigenschaften besitzen müßte, wie die Physik sie auch sonst für den Lichtäther beansprucht. — Das hier dargelegte Schema läßt die Möglichkeit voraussehen, daß ein Element oder Radikal mit einem positiven oder negativen Elektron zu reagieren vermag, ohne daß gleichzeitig ein anderes Element von damit entgegengesetzt polarem Charakter sich des frei gewordenen Elektrons bemächtigt. Wenn dies geschähe, so würde das freie Elektron in Analogie zu den gewöhnlichen chemischen Prozessen mit einem bestimmten Dissoziationsdruck in Freiheit gesetzt werden, der sich in der lebendigen Kraft des fortgeschleuderten freien Elektrons äußern würde; vielleicht verdanken die Becquerelstrahlen einem solchen chemischen Prozesse ihre Entstehung."

F. Richarz und R. Schenck[1]) haben auf gewisse Analogien zwischen dem Ozon und den radioaktiven Stoffen hingewiesen; nach Schenck gehört das Ozon in die Gruppe der radioaktiven Substanzen. An der Hand der an Ozon beobachteten Erscheinungen hat dann Schenck eine Theorie der radioaktiven Erscheinungen gegeben.

Es sei dem Verfasser gestattet, dagegen Einspruch zu erheben,

---

1) F. Richarz u. R. Schenck, Berl. Ber. 1903, 1102.

daß man das Ozon den radioaktiven Stoffen zugesellt. Wie oben in der Abhandlung über das Gesetz der radioaktiven Umwandlung dargelegt wurde, ist die Aussendung von Elektronen und Entstehung von Ionen bei irgend einem Vorgang weder ein notwendiges, noch ein hinreichendes Merkmal dafür, daß der Vorgang radioaktiv sei. Wir brauchen indes nicht die Hypothese der atomischen Umwandlung zur Definition der Radioaktivität einzuführen. Zur Charakterisierung der radioaktiven Umwandlung und zu ihrer Unterscheidung von der gewöhnlichen chemischen Umwandlung genügt vorderhand ihre Unabhängigkeit von der Temperatur. Die radioaktiven Vorgänge in Thor, Uran und Radium sind unabhängig von der Temperatur, die Bildung und Umwandlung des Ozons ist dagegen abhängig von der Temperatur.

Was Schencks Theorie der rakioaktiven Erscheinungen selbst betrifft, so scheint sie eine spezielle Form der Nernstschen Neutronhypothese zu sein. „Wir können dann sagen, Ozon bildet sich aus Sauerstoff und Gasionen und zerfällt andererseits in diese Bestandteile. Wir dürfen es unter diesen Umständen als eine chemische Verbindung von Elektronen mit Sauerstoff, als ein Sauerstoffelektronid auffassen. — Wir nehmen an, daß unter dem Einfluß elektrischer Störungen, bei denen sowohl positive als negative elektrische Teilchen oder Elektronen entstehen, eine Spaltung der gewöhnlichen Sauerstoffmoleküle $O_2$ in ihre Atome erfolgt. Es ist bekannt, daß die positiven Elektronen eine große Neigung zur Verbindung mit materiellen Atomen besitzen, während die negativen ein selbständiges Dasein zu führen vermögen. Deshalb ist es möglich, daß die positiven Elektronen eine große Neigung zur Verbindung mit materiellen Atomen besitzen, während die negativen ein selbständiges Dasein zu führen vermögen. — Es liegt nun nahe, das Radium und die übrigen radioaktiven Substanzen ebenfalls als Elektronide aufzufassen.“

§ 6. **Hypothese der atomischen Umwandlung.** — Wir können das Wort „Atom“ philologisch nehmen und einfach mit „ungeteiltes Ding“ übersetzen. Wir können es philosophisch-hypothetisch im Sinne von Demokrit und Epikur als unteilbaren Urstoff definieren. Damit haben wir aber noch nicht eine Definition des chemischen Atoms gegeben, welche die allgemeinen Eigenschaften der Atome der chemischen Elemente umfaßt. Die Kriterien einer bestimmten Valenzzahl und der Beständigkeit bei hoher Temperatur sind zu weit; es gibt auch Atomgruppen, die wie Atome von bestimmter Valenz in chemischen Reaktionen sich verhalten oder die noch bei der Temperatur des Lichtbogens bestehen können. Wir sind in der Tat um eine zutreffende

Definition des chemischen Atoms verlegen und tun vielleicht am besten, zunächst auf eine allgemeine Definition zu verzichten und bei dem Wort chemisches Atom an die Atome der speziellen Elemente zu denken, welche die Chemie als solche bezeichnet. Hierzu können wir vielleicht als Hilfskriterium die Existenz eines Linienspektrums nehmen. Die Erfahrung hat nämlich bis jetzt gezeigt, daß ein jedes chemische Element ein Linienspektrum und in mehreren Fällen auch ein Bandenspektrum, daß dagegen eine chemische Verbindung nicht ein Liniensondern nur ein Bandenspektrum besitzt. Ist das Linienspektrum eines neuen Stoffes noch dazu ein Serienspektrum von analogem Bau wie die Serienspektren in einer Gruppe bekannter Elemente, so dürfen wir den neuen Stoff mit Sicherheit als Element ansprechen und sein Spektrum Atomen, nicht Molekülen zuordnen.

Die Vorstellung, daß ein chemisches Atom nicht kontinuierlich sein Volumen ausfülle, sondern aus Teilen bestehe, ist schon lange in spektralanalytischen Untersuchungen heimisch: viele Spektralanalytiker lassen bei der Lichtemission die Teile eines chemischen Atoms gegeneinander sich verschieben, manche gehen soweit, gewisse spektrale Erscheinungen aus einem Zerfall chemischer Atome zu erklären. Auch der Chemiker hat sich längst daran gewöhnt, die Atome nicht als Kugeln mit überall gleich beschaffener Oberfläche anzunehmen, sondern an dieser einzelne Stellen vor den übrigen auszeichnen, einzelnen Teilen seiner Atome besonders große bindende Kräfte zuzuschreiben. Noch einen Schritt weiter ist auf Grund der elektrischen Untersuchungen an Gasen die neue Ionisierungstheorie gegangen: diese nimmt an, daß die negativen Elektronen Bestandteile der chemischen Atome seien und bei der elektrischen Dissoziierung oder Ionisierung vorübergehend, unter Aufwand verschieden großer Energie[1]) von ihnen abgetrennt werden können.

Ein Atom von der Art der Atome der bekannten chemischen Elemente mit einem Linienspektrum bestimmter Struktur möge zerfallen; seine Teile mögen zu Atomen eines anderen chemischen Elementes mit einem Linienspektrum anderer Struktur zusammentreten; die vorhandene Menge des Elementes erster Art möge also abnehmen, diejenige des zweiten zunehmen. Eine derartige Umwandlung sei eine atomische Umwandlung genannt. Würden beispielsweise Natriumatome zerfallen und dabei Wasserstoffatome neu entstehen, so würden wir diese Umwandlung atomisch nennen.

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 3, 403, 1902; Naturw. Rundschau **18**, Nr. 42 u. 43, 1902.

Wir können nun die Annahme machen, daß die Radioaktivität in einer Umwandlung der aktiven Atome eines chemischen Elementes beruhe. Es ist das Verdienst von Frau Curie und H. Becquerel, diese Hypothese der atomischen Umwandlung eingeführt, das Verdienst Rutherfords und Soddys sie präzisiert, auf die einzelnen radioaktiven Vorgänge angewandt und in bahnbrechenden experimentellen Untersuchungen fruchtbar gemacht zu haben.

Frau Curie hat auf die Hypothese der atomischen Umwandlung mit folgenden Worten (1899) hingewiesen: „Le rayonnement uranique apparaît donc comme une propriété moléculaire, inhérente à la matière même de l'uranium, et à peine influencée par les causes extérieures. — L'énergie utilisable des substances radioactives diminue constamment. Ou pourrait, par exemple, rattacher la radioactivité à la théorie de Crookes sur l'évolution des éléments, en attribuant la radioactivité aux éléments à gros poids atomiques, qui se seraient formés en dernier et dont l'evolution ne serait pas encore achevée.“

Becquerel hat seine Ansicht in ihrer ersten Form (Dez. 1901) mit folgenden Worten ausgesprochen. „Il n'est peut-être pas sans intérêt d'indiquer une hypothèse qui m'a guidé jusqu' ici et qui ne paraît pas en désaccord avec la plupart des faits observés. — Conformément à une hypothèse de M. J. J. Thomson, il y aurait deux sortes de particules de différentes grosseurs, les unes environ mille fois plus petites que les autres; en se séparant, les plus petites emporteraient des charges négatives et prendraient des vitesses énormes qui leur permettraient de traverser les corps; les autres, plus grosses, dont les masses seraient de l'ordre de celles des ions électrolytiques, seraient animées de vitesses beaucoup moindres; elles ne traverseraient pas les corps et se comporteraient comme une sorte de gaz, formant sur tout les corps, excepté sur ceux qui sont électrisés positivement, un dépôt matériel qui expliquerait les phénomènes de radioactivité induite et l'identité de l'induction sur les divers corps solides, quelle que soit leur nature.

Ce dépôt de matière serait capable de se diviser à son tour en particules plus petites qui traverseraient le verre, donnant les rayons déviables et non déviables observés avec les substances induites, et ce serait par suite de cette subdivision moléculaire que la radioactivité induite se dissiperait, même au travers d'une enveloppe de verre.“

Rutherford und Soddy sprechen in ihrer denkwürdigen Abhandlung über die Natur und Ursache der Radioaktivität (September 1902) die Hypothese der atomischen Umwandlung in folgender Form aus.

„Da also die Radioaktivität einerseits ein Vorgang am Atom ist, andererseits von chemischen Änderungen begleitet ist, in welchen neue Stoffarten erzeugt werden, so müssen diese Änderungen innerhalb des chemischen Atoms sich vollziehen, und die radioaktiven Elemente müssen eine spontane Umwandlung eingehen. Radioaktivität kann darum als eine Kundmachung einer subatomischen chemischen Änderung betrachtet werden."

Die Hypothese der atomischen Umwandlung erklärt ohne Schwierigkeit die mannigfaltigen Umwandlungen, die bis jetzt an radioaktiven Stoffen beobachtet worden sind, das Entstehen und Verschwinden der Emanation und Induktion. Nach ihr ist die Radioaktivität eine potentielle Eigenschaft der chemischen Atome; sie ist nur an wenigen Atomen aktuell. Die Tatsachen, daß bei der radioaktiven Umwandlung von der Einheit der umgewandelten Masse eine so ungeheure Energiemenge entbunden wird, daß die Radioaktivität unabhängig ist von unseren absoluten Temperaturen, verlieren ihre Fremdartigkeit unter dem Gesichtspunkte der atomischen Umwandlung. Sie reichen die Hand einer anderen uns vertrauten Tatsache. Wir wissen, daß wir selbst mittels der hohen Temperatur des Lichtbogens chemische Atome nicht zerlegen können; daraus schließen wir, daß die Kräfte zwischen den Teilen eines chemischen Atoms sehr groß sein müssen, daß bei einer spontanen Änderung ihrer gegenseitigen Lage eine große Energiemenge frei werden muß.

Indes ein Stück bleibt im Lichte der Hypothese der atomischen Umwandlung dunkel. Dieser Schatten ist die Frage nach der Ursache der Instabilität chemischer Atome. Warum zerfallen chemische Atome von selbst, obwohl sie für intensive thermische Störungen von außen her beständig und unangreifbar sind? Zur Beantwortung dieser Frage ist eine neue Hypothese notwendig.

Den Zerfall chemischer Atome bei der Radioaktivität glaubte J. J. Thomson (Nat. **67**, 601, 1903) aus dem Zusammenstoß von Molekülen erklären zu können, welche zufällig eine sehr große thermische Geschwindigkeit besitzen. Nach dieser Erklärung müßte indes die Radioaktivität mit der Temperatur sich ändern: die Erfahrung ergibt aber Unabhängigkeit von der Temperatur. Folgender Gedankengang führt indessen vielleicht zum Ziele. Wenn der Zerfall von Atomen durch eine im Atom selbst sitzende Ursache bedingt wird, so können die Teile des Atomes in bezug aufeinander nicht in Ruhe, sondern sie müssen in einer Bewegung sein, die unabhängig ist von äußerer Energiezufuhr. Läßt man eine derartige innere Bewegung von Teilen

eines chemischen Atoms zu, so ergeben sich zwei Möglichkeiten dafür, daß die Anordnung der Teile instabil wird und das Atom zerfällt. Erstens können wie in einem komplizierten Sonnensystem mit sehr viel Planeten und Monden, die gegenseitigen Störungen der Bewegungen der Teile sich so häufen, daß eine Neuanordnung der Teile eintritt. Zweitens kann die Geschwindigkeit der bewegten Teile infolge von einer sehr geringen Ausstrahlung elektromagnetischer Energie sehr langsam kleiner werden und schließlich einen Wert erreichen, bei welchem das System der Elektronen oder das Atom nicht mehr stabil ist. Diese zweite plausible Möglichkeit ist von J. J. Thomson (Phil. Mag. **7**, 237, 1904) befürwortet worden.

§ 7. **Hypothese der molekularen Umwandlung.** — Unter Molekül sei eine Gruppe von chemischen Atomen verstanden, die durch chemische Kräfte aneinander gebunden sind. Eine molekulare Umwandlung können wir dann die Änderung der Anordnung chemischer Atome in Molekülen nennen; in diesem Sinne ist die Umwandlung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, die Verwandlung isomerer Verbindungen, der Zerfall an Wasserstoffsuperoxyd und überhaupt jeder chemische Vorgang eine molekulare Umwandlung. Bei dieser bleibt die Lagerung der Teile der chemischen Atome ungeändert, im Unterschied von der atomischen Umwandlung. Da die elektrische Dissoziierung ebenfalls die Struktur des chemischen Atoms ungeändert läßt und wieder rückgängig werden kann, sei sie ebenfalls zu den molekularen Umwandlungen gerechnet.

Man kann nun annehmen, daß die Radioaktivität in einer molekularen Umwandlung ihren Grund habe; es mag der allotropische Zustand eines Elementes sich ändern; oder um das Freiwerden von Helium aus Radiumverbindungen zu erklären, mag man annehmen, daß eine Verbindung von Radium und Helium spontan zerfällt.

Durch Einführung spezieller Hypothesen für die einzelnen Fälle radioaktiver Umwandlungen mag man diese verständlich machen können auf der Basis der Hypothese der molekularen Umwandlung. Fremdartig aber erscheint unter dem Gesichtspunkt dieser Hypothese die ungeheuer große Wärmetönung des Radiums (vergl. oben S. 10) ferner die Unabhängigkeit der radioaktiven Umwandlung von der Temperatur; der Verlauf aller bis jetzt bekannten molekularen Umwandlungen ist von der Temperatur abhängig. Über die Ursache der Instabilität der radioaktiven Moleküle sagt die Hypothese der molekularen Umwandlung ebensowenig etwas wie die Hypothese der atomischen Umwandlung über die Instabilität der aktiven Atome.

Es wird Aufgabe des Experimentes sein, zwischen beiden Hypothesen zu entscheiden. Es muß untersucht werden, ob in einer bestimmten Stoffmenge der Anteil eines chemischen Elementes mit einem gewissen Linienspektrum spontan abnimmt, während der Anteil eines anderen Elementes mit einem besonderen Linienspektrum zunimmt.

(Eingegangen 23. April 1904.)

# Literatur der Elektronik.

---

## I. Die Ionen in Metallen und Elektrolyten.

### 1. Allgemeines über Ionen.

**A. Righi,** La moderna teoria de fenomeni fisici (Radioattività, ioni, elettroni). 135 S. Bologna, Zanichelli 1904.

**J. S. Townsend,** The charges on ions. Phil. Mag. 7, 276—281, 1904.

**H. Mache,** Zur Definition der spezifischen Ionengeschwindigkeit. Boltzmann-Festschrift 137—141, 1904.

**A. Righi,** Sul moto dei ioni nel campo elettrico. Boltzmann-Festschrift 730—738, 1904.

**G. W. Walker,** On some problems of distribution of a gas. Boltzmann-Festschrift 242—251, 1904.

**W. v. Nicolajew,** Über die wichtige Rolle der Leitfähigkeit auf dem Gebiete der Elektrostatik. Phys. Zeitschr. **5**, 169—174, 1904.

### 2. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

**R. K. Mc Clung,** Dependence of the ionization, produced by Röntgen rays upon the type of the rays. Nat. **69**, 462—463, 1904.

**R. K. Mc Clung,** On the relative amount of ionization produced in air and hydrogen by Röntgen rays. Proc. Cambr. Soc., Febr. 1, 1904; Nat. **69**, 383, 1904.

**R. K. Mc Clung,** The effect of temperature on the ionization in gases, by the action of Röntgen rays. Phil. Mag. 7, 81—95, 1904.

**P. Cardani,** Sulla dispersione elettrica dei raggi X ottenuti mediante le scariche dei condensatori: Boltzmann-Festschrift 501—509, 1904.

**F. Harms,** Über die Ursache der Leitfähigkeit von Phosphorluft. Phys. Zeitschr. **5**, 93—95, 1904.

**N. N. Campbell,** Ionisation of air. Nat. **69**, 511, 1904.

**E. Bloch,** Sur l'ionization par le phosphore. Soc. Franc. de Phys. Nr. 206, 2—3, 1904.

**F. L. Tufts,** Die Erscheinung der Ionisation in Flammen. Phys. Zeitschr. 5, 76—81, 1904.

**F. L. Tufts,** Bemerkung über den Einfluß glühender Körper in Flammen auf die Ionisation. Phys. Zeitschr. 5, 158—159, 1904.

**F. L. Tufts,** Die Beziehung zwischen Leuchten und elektrischer Leitfähigkeit in Flammen. Phys. Zeitschr. 5, 157—158, 1904.

**J. Stark,** Ionisierung durch den Stoß negativer Ionen von glühender Kohle. Phys. Zeitschr. 5, 51—58, 1904.

**J. Stark,** Versuche über die Ionisierung durch den Stoß positiver Ionen. Verh. d. D. Phys. Ges. 6, 104—120, 1904.

**P. J. Kirkby,** The effect of the passage of electricity through a mixture of oxygen and hydrogen at low pressures. Phil. Mag. 7, 223—232, 1904.

**O. W. Richardson,** Über die einem Vakuum durch erhitzte Leiter erteilte Leitfähigkeit. Phys. Zeitschr. 5, 6—11, 1904.

**S. Guggenheimer** und **A. Korn,** Divergenz von Elektroskopblättchen im Vakuum infolge von Belichtung. Phys. Zeitschr. 5, 95—96, 1904.

**F. Paschen,** Divergenz von Elektroskopblättchen im Vakuum infolge von Belichtung. Phys. Zeitschr. 5, 161—162, 1904.

**J. Elster** und **H. Geitel,** Über eine verbesserte Form des Zinkkugelphotometers zur Bestimmung der ultravioletten Sonnenstrahlung. Phys. Zeitschr. 5, 238—241, 1904.

### 8. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

**R. Börnstein,** Einige Versuche über Elektrizitätszerstreuung in Luft. Phys. Zeitschr. 5, 20, 1904.

**P. B. Zölss,** Über Elektrizitätszerstreuung in der freien Luft. Phys. Zeitschr. 5, 106—108, 1904.

**E. Riecke,** Elektrische Strömung in einem ionisierten Luftraume, der von zwei konzentrischen Zylinderflächen begrenzt ist. Boltzmann-Festschrift 168—173, 1904.

**A. Righi,** Sul moto dei ioni nel campo elettrico. Boltzmann-Festschrift 730—738, 1904.

**F. Exner** und **R. Hofmann,** Über die Potentialdifferenzen der Metalle in ionisierten Gasen. Boltzmann-Festschrift 600—609, 1904.

**H. Starke,** Über die Elektrizitätsleitung in der Flamme. Verh. d. D. Phys. Ges. 6, 33—43, 1904.

**H. Starke,** Über den Potentialverlauf bei der unselbständigen Elektrizitätsleitung durch Gase für den Fall des Sättigungsstromes. Boltzmann-Festschrift 667—677, 1904.

**E. Marx,** Über die Elektrizitätsleitung in der Flamme. Verh. d. D. Phys. Ges. 6, 121—126, 1904.

**F. L. Tufts,** Die Erscheinung der Ionisation in Flammen. Phys. Zeitschr. 5, 76—81, 1904.

**F. L. Tufts,** Bemerkung über den Einfluß glühender Körper in Flammen auf die Ionisation. Phys. Zeitschr. 5, 158—159, 1904.

**J. Stark,** Theoretische Bemerkungen zur Ionisation in Flammen. Phys. Zeitschr. 5, 83—87, 1904.

**F. L. Tufts** und **J. Stark,** Die elektrische Strömung in Flammen zwischen nahen Elektroden. Phys. Zeitschr. 5, 248—254, 1904.

### 4. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

**J. Stark,** Versuche über die Ionisierung durch den Stoß positiver Ionen. Verh. d. Phys. Ges. 6, 104—120, 1904.

**J. Stark,** Sekundäres und primäres negatives Glimmlicht. Ann. d. Phys. **13**, 375—393, 1904.

**J. Stark,** Elektrischer Massentransport in Gasen, Druckerhöhung an der Kathode. Boltzmann-Festschrift 399—409, 1904.

**J. Stark,** Der Glimmstrom zwischen nahen Elektroden in freier Luft. Phys. Zeitschr. 5, 96—98, 1904.

**K. v. Wesendonck,** Einige Bemerkungen über Entladungen in Vakuumröhren mit nur einer Elektrode. Ann. d. Phys. **13**, 205—209, 1904.

**W. Kaufmann,** Versuche über den Glimmstrom bei Atmosphärendruck. Phys. Zeitschr. 5, 57—58, 1904.

**O. Berg,** Einige Versuche über das Elektrodenpotential von Entladungsröhren. Boltzmann-Festschrift 793—798, 1904.

**W. J. Hammer,** A singing vacuum tube. Electrician 52, 638, 1904.

**J. Borgmann,** Ein besonderer Fall des Leuchtens von verdünntem Gase in einem breiten Glasrohr. Boltzmann-Festschrift 76—79, 1904.

**H. Pellat,** Du rôle des corpuscles dans la formation de la colonne anodique des tubes à gaz raréfiés. C. R. **138**, 476—479, 1904. Boltzmann-Festschrift 150—159, 1904.

**O. Lehmann,** Das Vakuum als Isolator. Boltzmann-Festschrift 287—298, 1904.

**F. Leininger,** On the relation of the electric charges transported by cathode and canal rays to the exciting current. Phil. Mag. 7, 180—199, 1904.

**A. Steiner,** Über elektrodenlose Ringentladung. Wien. Anz. 1904, 34.

**E. Lecher,** Über den elektrodenlosen Ringstrom. Phys. Zeitschr. 5, 179 bis 180. 1904.

**J. Hårdén,** Über elektrodenlose Ringströme. Phys. Zeitschr. 5, 74—75, 1904.

**J. Hårdén,** Induktion im Vakuum. Phys. Zeitschr. 5, 75—76, 1904.

**J. Stark,** Zündung des Lichtbogens an Metalloxyden. Phys. Zeitschr. 5, 81—83, 1904.

**A. Blondel,** Sur le mécanisme de l'arc électrique entre charbons d'après un mémoire de Me Hertha Ayrton. L'Eclair. él. **38**, 15—23, 41—48, 1904.

**W. Hallwachs,** Über die Strahlung des Lichtbogens. Ann. d. Phys. **13**, 38, 1904.

**P. C. Hewitt,** Conductivity of mercury vapour. Electrician 52, 447—449, 1904.

**E. Weintraub,** Investigation of the arc in metallic vapours in an exhausted space. Phil. Mag. 7, 95—124, 1904.

**W. B. von Czudnochowski,** Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse. Phys. Zeitschr. **5**, 99—103, 1904.

**G. Granqvist,** Über die Periode und die Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung im singenden Flammenbogen. Boltzmann-Festschrift 799—808, 1904.

**E. Bouty,** Cohésion diélectrique des gaz et température. Journ. de Phys. **3**, 12—28, 1904.

**E. Bouty,** Cohésion diélectrique de l'argon et de ses mélanges. C. R. **138**, 616—618, 1904.

**J. Semenov,** Le mouvement de la matière dans l'étincelle électrique. Journ. de Phys. **3**, 125—134, 1904.

**J. de Kowalski,** Sur la décharge disruptive à très haute tension. C. R. **138**, 487—489, 1904.

**M. Gagnière,** Aspect des étincelles données avec un interrupteur Wehnelt par le secondaire de la bobine à la fermeture et à l'ouverture du courant primaire. C. R. **138**, 569—571, 1904.

**J. Lemoine** et **L. Chapeau,** Différents régimes de l'étincelle soufflée. C. R. **138**, 623—625, 1904.

## 5. Elektrische Strahlen.

**G. C. Schmidt,** Die Kathodenstrahlen. 120 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904.

**G. C. Schmidt,** Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd (Antwort an Herrn J. Tafel). Ann. d. Phys. **13**, 622 bis 633, 1904.

**A. Righi,** La moderna teoria dei fenomeni fisici (Radioattività, ioni, elettroni). 135 S. Bologna, Zanichelli 1904.

**F. Leininger,** On the relation of the electric charges transported by cathode and canal rays to the exciting current. Phil. Mag. **7**, 180—199, 1904.

**F. Neesen,** Über die Frage der gegenseitigen Einwirkung von Kathodenstrahlen. Boltzmann-Festschrift 742—744, 1904.

**H. Pellat,** Loi génerale de la magnétofriction. C. R. **138**, 618, 1904.

**J. Stark,** Sekundäres und primäres negatives Glimmlicht. Ann. d. Phys. **13**, 375—393, 1904.

**W. Kaufmann,** Bemerkungen zur Absorption und Diffusion der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **13**, 836—839, 1904.

**E. Warburg,** Über den Durchgang der Kathodenstrahlen durch Metalle. Verh. d. D. Phys. **6**, 9—32, 1904.

**A. Becker,** Über den Einfluß von Kathodenstrahlen auf feste Isolatoren. Ann. d. Phys. **13**, 394—421, 1904.

**W. Wien,** Über positive Elektronen und die Existenz hoher Atomgewichte. Ann. d. Phys. **13**, 669—677, 1904.

## 6. Molekulare Kräfte an Gasionen (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation).

**J. Zeleny,** On the charges given to surfaces by the diffusion of ions, and the earth's negative potential. Science **19**, 205, 1904.

**H. Ebert,** Über die Ursache des normalen Potentialgefälles und der negativen Erdladung. Phys. Zeitschr. 5, 135—140, 1904.

### 7. Die Ionen in Metallen.

**E. Hagen** und **H. Rubens,** Sur les rapports entre les qualités optiques et électriques des métaux. Ann. chim. phys. 1, 185—214, 1904.

**E. Hagen** und **H. Rubens,** Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Metalllegierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. 6, 128—136, 1904.

**E. Hagen** und **H. Rubens,** On some relations between the optical and the electrical qualities of metals. Phil. Mag. 7, 157—179, 1904.

**A. Schuster,** On the number of electrons conveying the conduction currents in metals. Phil. Mag. 7, 151—157, 1904.

**Fr. Exner** und **R. Hofmann,** Über die Potentialdifferenzen der Metalle in ionisierten Gasen. Boltzmann-Festschrift 600—609, 1904.

**Th. C. Mc Kay,** On the relation of the Hall effect to the current density in gold. Proc. Amer. Acad. 39, 353—374, 1904.

**F. Schneider,** Thermoelektrische Kräfte in einem erwärmten Draht. Elektrot. Zeitschr. 25, 233-234, 1904.

**W. E. Mc Elfresh,** Influence of occluded hydrogen on the electrical resistance of palladium. Proc. Amer. Acad. 39, 323—335, 1904.

**A. Bernini,** Über den Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Natriums. Phys. Zeitschr. 5, 241—245, 1904.

**R. Paillot,** Action du bromure de radium sur la résistance électrique de bismuth. C. R. 138, 139—140, 1904.

**G. Berndt,** Einige Beobachtungen an Selenzellen. Phys. Zeitschr. 5, 121 bis 124, 1904.

**A. H. Pfund,** A study of the selenium cell. Phil. Mag. 7, 26—39, 1904.

**A. Berthier,** Sur les propriétés photo-électriques de sélénium. Écl. él. 38, 441—448, 1904.

### 8. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

**P. J. Beveridge,** Theory of electrolytic dissociation. Chem. News. 89, 82, 1904.

**J. Walker,** Theory of amphoteric electrolytes. Proc. Roy. Soc. 73, 155 bis 165, 1904.

**R. Ehrenfeld,** Über die Veränderung der spez. Leitfähigkeit von Salzlösungen durch Alkalilauge. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 3—9, 1904.

**Ch. A. Kraus,** The electrical conductivity of solutions in methyl alcohol in the neighbourhood of their critical point. Phys. Rev. 18, 40—56, 89—103, 1904.

**F. Kohlrausch** und **F. Henning,** Über das Leitvermögen der Lösungen von Radiumbromid. Verh. d. D. Phys. Ges. 6, 144—146, 1904.

**R. G. van Name,** Über die Leitfähigkeit gesättigter wässeriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid. Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 108—111, 1904.

F. **Streintz,** Die spezifische Wärme einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen. Boltzmann-Festschrift 196 bis 203, 1904.

P. **Eversheim,** Verhalten von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustande. Ann. d. Phys. **13,** 492—511, 1904.

J. C. **Blake,** Verhalten der roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyten. Zeitschr. f. anorg. Chem. **39,** 72—83, 1904.

A. **Ponsot,** Sur une loi expérimentale du transport électrique des sels dissous. C. R. **138,** 192—194, 1904.

L. **Houllevigue,** Étude des lames minces de cuivre obtenues par ionoplastie. Boltzmann-Festschrift 62—67, 1904.

A. **Coehn,** Über das elektrochemische Verhalten des Radiums. Chem. Ber. **37,** 811—816, 1904.

A. **Brochet,** Sur l'influence des ions complexes dans l'électrolyse par courant alternative. C. R. **138,** 419—421. 1904.

## 9. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

A. **Denizot,** Zur Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente. Ann. d. Phys. **13,** 193—204, 1904.

D. **Tommasi,** Über die bei der Elektrolyse von Salzen absorbierte Wärme und das Prinzip der maximalen Arbeit. Elektroch. Zeitschr. **10,** 221 bis 222, 1904.

E. **Rothé,** Sur la polarisation des électrodes. Ann. chim. phys. **1,** 215 bis 288, 1904.

E. **Rothé,** Polarisation des électrodes de platine, d'or et de palladium. Ann. chim. phys. **1,** 289—337, 1904.

L. **Sauer,** Bezugselektroden. Zeitschr. f. phys. Chem. **47,** 146—184, 1904.

A. **Coehn,** Über das elektrochemische Verhalten des Radiums. Chem. Ber. **37,** 811—816, 1904.

A. **Coehn** und W. **Kettembeil,** Versuche zur elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle. Zeitschr. f. anorg. Chem. **38,** 198—212, 1904.

A. **Hollard,** Some applications of the theory of electrolysis to the separation of metals from one another. Electro-Chemist and Met. **7,** 402 bis 410, 1904; Chem. News **89,** 110—113, 125—127, 1904.

S. J. **Barnett,** Some experiments on the polarization and recovery of cadmium cells. Phys. Rev. **18,** 104—115, 1904.

C. **Rammelsberg,** Eine neuartige Primärbatterie für stärkere Ströme. Zentralbl. f. Akk. **5,** 61—62, 1904.

R. **Jouaust,** L'accumulateur Edison. Écl. él. **38,** 201—214, 1904.

S. R. **Cook,** On the theory of the electrolytic rectifier. Phys. Rev. **18,** 23—39, 1904.

J. **Billitzer,** Zu den kapillarelektrischen Bewegungen und über einen Strom im offenen Element. Ann. d. Phys. **13,** 827—835, 1904.

**J. C. Blake,** Verhalten der roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyten. Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 69—71, 1904.

## II. Optik der Elektronen.

### 10. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

**W. Wien,** Über die Differentialgleichungen der Elektrodynamik für bewegte Körper. Ann. d. Phys. **13**, 641—662, 663—668, 1904.

**W. Wien,** Theorie eines bewegten leuchtenden Punktes. Boltzmann-Festschrift 174—182, 1904.

**O. Heaviside,** The radiation from an electron describing a circular orbit. Nat. **69**, 293—294, 1904.

**O. Heaviside,** The radiation from an electron moving in an elliptic or any other orbit. Nat. **69**, 342—343, 1904.

**J. Larmor,** On the intensity of the natural radiation from moving bodies and its mechanical reaction. Boltzmann-Festschrift 590—599, 1904.

**M. Abraham,** Der Lichtdruck auf einen bewegten Spiegel und das Gesetz der schwarzen Strahlung. Boltzmann-Festschrift 85—93, 1904.

**E. Kohl,** Über das innere Feld der Elektronen. Ann. d. Phys. **13**, 770 bis 790, 1904.

**E. Kohl,** Über die elektromagnetischen Feldgleichungen innerhalb bewegter elektrischer Massen. Boltzmann-Festschrift 678—686, 1904.

**P. Hertz,** Kann sich ein Elektron mit Lichtgeschwindigkeit bewegen? Phys. Zeitschr. 5, 109—113, 1904.

**F. Hasenöhrl,** Über die Veränderung der Dimensionen der Materie infolge ihrer Bewegung durch den Äther. Wien. Anz. 1904, 37.

**H. A. Lorentz,** Bemerkungen zum Virialtheorem (Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen elektrischen Dipols). Boltzmann-Festschrift 726—729, 1904.

**J. J. Thomson,** On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure. Phil. Mag. **7**, 237 bis 265, 1904.

### 11. Dielektrizität und Magnetismus.

**R. Gans,** Die ponderomotorischen Kräfte, welchen ein homogenes Dielektrikum in einem elektromagnetischen Felde unterworfen ist. Phys. Zeitschr. 5, 162—164, 1904.

**R. Gans,** Nachtrag zu meiner Arbeit: Die ponderomotorischen Kräfte, welchen ein homogenes Dielektrikum in einem elektromagnetischen Felde unterworfen ist. Phys. Zeitschr. **5**, 192, 1904.

**F. Koláček,** Über die ponderomotorischen Kräfte, welchen ein homogenes Dielektrikum in einem veränderlichen elektromagnetischen Felde unterworfen ist. Phys. Zeitschr. **5**, 45—47, 1904.

**M. Cantone,** Sulle recenti ricerche di elettrostrizione. Rend. Lomb. 37, 164–174, 1904.
**U. Behn** und **F. Kiebitz,** Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen nach Drude. Boltzmann-Festschrift 610–617, 1904
**O. U. Vonwiller,** A contribution to the study of the dielectric constant of water at low temperatures. Nat. 69, 360, 1904.
**H. Schlundt,** The dielectric constants of some inorganic solvents. Journ. Phys. Chem. 8, 122–130, 1904.
**P. Eversheim,** Verhalten von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustande. Ann. d. Phys. 13, 492–511, 1904.
**H. E. Eggers,** On the dielectric constants of solvents and solutions. Journ. Phys. Chem. 8, 14–36, 1904.
**G. Picciati,** Sull' influenza dei dielettrici solidi sul campo magnetico generato dalla convezione elettrica. Rend. Linc. 13, 181–185, 1904.
**St. Meyer,** Über Magnetisierung durch Tonerregung. Boltzmann-Festschrift 68–70, 1904.
**H. Rensing,** Über magnetoelastische Wechselbeziehungen in paramagnetischen Substanzen. Diss. Münster 1904.
**H. Nagaoka,** Mechanische Analogien zwischen Torsion und Magnetismus. Boltzmann-Festschrift 916–922, 1904.
**F. Koláček,** Über Magnetostriktion. Ann. d. Phys. 13, 1–37, 1904.
**C. G. Knott,** Magnetization and resistance in nickel at high temperatures. Boltzmann-Festschrift 333–340, 1904.
**P. Weiß,** Le travail d'aimantation des cristaux. Journ. de Phys. 3, 194 bis 202, 1904.
**P. Weiß,** La notion de travail appliquée à l'aimantation des cristaux. C. R. 138, 35–37, 1904.
**G. E. Allan,** On the magnetism of basalt and the magnetic behaviour af basaltic bars when heated in air. Phil. Mag. 7, 45–61, 1904.
**A. Heydweiller,** Über Selbstinduktions- und Permeabilitätsvergleichungen. Boltzmann-Festschrift 4–12, 1904.
**K. Honda** und **S. Shimizu,** Über die Magnetisierung und die magnetischen Längenveränderungen ferromagnetischer Metalle und Legierungen bei der Temperatur von flüssiger Luft. Phys. Zeitschr. 5, 40–42, 1904.
**H. Honda** und **S. Shimizu,** Über das Vorhandensein von Villaris kritischem Punkt bei Nickel. Phys. Zeitschr. 5, 254–255, 1904.
**A. Heydweiller,** Über Villaris kritischen Punkt beim Nickel. (Entgegnung an die Herren Honda und Shimizu.) Phys. Zeitschr. 5, 255–256, 1904.
**R. Gans,** Magnetostriktion ferromagnetischer Körper. Ann. d. Phys. 13, 634–639, 1904.
**T. Boggio,** Induzione prodotta da un campo magnetico qualunque sopra una sfera isotropa. Rend. Lomb. 37, 123–135, 1904.
**J. Busch,** Permanente Magnete. Elektrot. Zeitschr 28, 118–119, 1904.
**H. Weichsel,** Permanente Magnete. Elektrot. Zeitschr. 25, 34–35, 1904.
**R. Hiecke,** Permanente Magnete. Elektrot. Zeitschr. 25, 35–36, 1904.

## 12. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

**E. Hagen** und **H. Rubens**, On some relations between the optical and the electrical qualities of metals. Phil. Mag. 7, 154—179, 1904.

**E. Hagen** und **H. Rubens**, Sur les rapports entre les qualités optiques et électriques des métaux. Ann. chim. phys. 1, 185—214, 1904.

**E. Hagen** und **H. Rubens**, Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. 6, 128—136, 1904.

**H. Eisler**, Über den Zusammenhang zwischen Lichtstärke und Temperatur. Elektrot. Zeitschr. 25, 188—191, 1904.

**E. L. Nichols** und **W. W. Coblentz**, Über Methoden zur Messung strahlender Energie. Phys. Zeitschr. 5, 149—152, 1904.

**E. Hertzsprung**, Vergleich einiger spektral-photometrischer Resultate. Phys. Zeitschr. 5, 34, 1904.

**O. Tumlirz**, Bemerkung zu Herrn E. Hertzsprungs „Vergleich einiger spektralphotometrischer Resultate. Phys. Zeitschr. 5, 156—157, 1904.

**L. W. Hartmann**, Die Lichtstrahlung der Nernstschen Glühkörper bei veränderlicher Stromdichte. Phys. Zeitschr. 5, 1—6, 1904.

**H. Dudenhausen**, Optische Untersuchungen am Flußspat und Steinsalz. N. Jahrb. f. Min. 1, 8—29, 1904.

**R. Magini**, Die ultravioletten Strahlen und die stereochemischen Isomeren. Phys. Zeitschr. 5, 69—71, 1904.

**R. Magini**, Die ultravioletten Absorptionsspektra der Ortho-, Meta- und Paraisomeren. Phys. Zeitschr. 5, 145—147, 1904.

**R. Magini**, Spettri ultravioletti di un composto tautomero. Rend. Linc. 13, 104—108, 1904.

**R. Magini**, Einfluß der doppelten chemischen Bindung auf die ultravioletten Absorptionsspektra. Phys. Zeitschr. 5, 147—149, 1904.

**G. Rudorf**, Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkte der Dissoziationstheorie. 80 S. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 9, Heft 1 u. 2. Stuttgart, Enke 1904.

**J. W. Mallet**, On the structure of gold-leaf and the absorption spectrum of gold. Phil. Trans. 203, 43—51, 1904.

**O. v. u. z. Aufseß**, Die Farbe der Seen. Ann. d. Phys. 13, 678—711, 1904.

**R. Hiller**, Die Absorptionsstreifen des Blutes und seiner Derivate im Ultraviolett. Diss. Rostock. 1904.

**L. Vignon**, Sur l'activité optique de la cellulose et de ses dérivés nitrés. Bull. soc. chim. 31, 105—108, 1904.

**H. Großmann** und **H. Pötter**, Über den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbindungen. Chem. Ber. 37, 84—88, 1904.

**A. Schmidt**, Beobachtung über die Helligkeitsabnahme durch Brechung. Phys. Zeitschr. 5, 67—69, 1904.

**G. Quincke**, Doppelbrechung von Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen. Berl. Ber. 1904, 258—265.

**W. König,** Einige Bemerkungen über die Beziehung zwischen künstlicher Doppelbrechung und Elastizität. Boltzmann-Festschrift 832—838, 1904.
**F. Kirchner,** Die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen. Ann. d. Phys. **13,** 239—270, 1904.
**F. Pockels,** Zur Frage der „optischen Resonanz" fein zerteilter Metalle. Phys. Zeitschr. **5,** 152—156, 1904.
**J. Kossonogoff,** Über die mögliche Größe der optischen Resonatoren. Boltzmann-Festschrift 882—889, 1904.

## 18. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

**W. S. Andrews,** Notes on fluorescence and phosphorescence. Science **19,** 435—436, 1904.
**A. Dahms,** Beiträge zur Kenntnis von den Erscheinungen der Phosphoreszenz. Ann. d. Phys. **13,** 425—469, 1904.
**F. C. Gates,** On the nature of certain radiations from the sulphate of quinine. Phys. Rev. **18,** 135—145, 1904.
**T. A. Vaughton,** Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69,** 250, 1904.
**H. J. Edwards,** Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69,** 272, 1904.
**J. F. Ronca,** Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69,** 296, 1904.
**O. F. Bloch,** Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69,** 296, 1904.
**P. Lenard,** Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69,** 317, 1904.
**W. J. Clarke,** Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69,** 366, 1904.
**F. Richarz** und **S. Schenck,** Weitere Versuche über die durch Ozon und durch Radium hervorgerufenen Lichterscheinungen. Berl. Ber. 1904, 490—493.
**C. Gutton,** Sur l'action des champs magnétiques sur les substances phosphorescentes. C. R. **138,** 568—569, 1904.
**E. L. Nichols** und **E. Merrit,** The spectro-photometric study of fluorescence. Phys. Rev. **18,** 122—123, 1904.
**E. L. Nichols und E. Merrit,** The phosphorescence of organic substances at low temperatures. Phys. Rev. **18,** 120—123, 1904.
**R. Blondlot,** Recherches sur les rayons *N*. Journ. de Phys. **3,** 5—12, 121 bis 125, 1904.
**R. Blondlot,** Sur une nouvelle espèce de rayons *N*. C. R. **138,** 545—547, 1904.
**R. Blondlot,** Particularités que présente l'action exercée par les rayons *N* sur une surface faiblement éclairée. C. R. **138,** 547—548, 1904.
**R. Blondlot,** Enregistrement au moyen de la photographie de l'action produite par les rayons *N* sur une petite étincelle électrique. C. R. **138,** 453—456, 1904.
**R. Blondlot,** Sur la dispersion des rayons *N* et sur leur longueur d'onde. C. R. **138,** 125—129, 1904.
**O. Lummer,** Beitrag zur Klärung der neuesten Versuche von R. Blondlot über die *N*-Strahlen. Phys. Zeitschr. **5,** 126—128, 1904.
**W. A. D. Rudge,** The *n*-rays. Nat. **69,** 437—438, 1904.
**A. A. Campbell Swinton,** The Blondlot *n*-rays. Nat. **69,** 412, 1904.
**A. A. Campbell Swinton,** M. Blondlots „*n*" ray experiments. Nat. **69,** 272, 540, 1904.

**A. A. Campbell Swinton,** M. Blondlots *n*-ray experiments. Electrician 52, 788—789, 1904.

**L. Miller,** M. Blondlots *n*-ray experiments. Electrician **52,** 788—789, 1904.

**J. B. Burke,** The Blondlot *n*-rays. Nat. **69,** 365, 1904.

**S. G. Brown,** M. Blondlots *n*-ray experiments. Nat. **69,** 296, 1904.

**J. Macé de Lépinay,** Sur la production de rayons *N* par les vibrations sonores. C. R. **138,** 77—79, 1904.

**E. Meyer,** Émission de rayons *N* par les végétaux. C. R. **138,** 101—102, 1904.

**E. Meyer,** Émission des rayons *N* par les végétaux maintenus à l'obscurité. C. R. **138,** 272—273, 1904.

**A. Charpentier,** Caractères différentiels des radiations physiologiques suivant leur origine musculaire ou nerveuse. C. R. **138,** 45—46, 1904.

**A. Charpentier,** Sur certains phénomènes provenant de sources physiologiques ou autres, et pouvant être transmis le long de fils formés de de différentes substances. C. R. **138,** 194—196, 1904.

**A. Charpentier,** Sur l'action physiologique des rayons *N* et des radiations conduites. C. R. **138,** 270—272. 1904.

**A. Charpentier** und **E. Meyer,** Recherches sur l'émission des rayons N dans certains phénomènes d'inhibition. C. R. **138,** 520—521, 1904.

**A. Charpentier,** Action des sources de rayons *N* sur différents ordres de sensibilité, notamment sur l'olfaction, et émission de rayons N par les substances odorantes. C. R. **138,** 581—586, 1904.

**A. Charpentier,** Action des rayons *N* sur la sensibilité auditive. C. R. **138,** 648, 1904.

**A. Charpentier,** Actions physiologiques des rayons *N* de Blondlot. C. R. **138,** 648—649, 1904.

**A. Charpentier,** Phénomènes divers de transmission de rayon *N* et applications. C. R. **138,** 414—416, 1904.

**M. Lambert,** Émission des rayons de Blondlot au cours de l'action des ferments solubles. C. R. **138,** 196—197, 1904.

**M. Lambert,** Action de certains phénomènes chimiques et osmotiques sur la phosphorescence. C. R. **138,** 626—627, 1904.

**E. Bichat,** Sur le mécanisme de la transmission des rayons *N* par les fils de différentes substances. C. R. **138,** 329—331, 1904.

**E. Bichat,** Sur la transparence de certains corps pour les rayons *N*. C. R. **138,** 548—550, 1904.

**E. Bichat,** Sur particuliers d'émission de rayons *N*. C. R. **138,** 550—551, 1904.

**G. Ballet,** De l'émission des rayons *N* dans quelques cas pathologiques. C. R. **138,** 524—526, 1904.

**Ch. Richet,** De l'action des rayons dégagés par le sulfure de calcium phosphorescent sur la fermentation lactique. C. R. **138,** 588—590, 1904.

**A. Jégou,** Sur les rayons *N* émis par un courant électrique passant dans un fil. C. R. **138,** 491, 1904.

**H. Bagard,** Sur la rotation magnétique du plan de polarisation des rayons *N*. C. R. **138,** 565—567, 1904.

### 14. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

**A. Pflüger,** Über den Nachweis ultravioletter Strahlen (Wellenlänge kleiner als 186 $\mu\mu$) mittels der Thermosäule. Phys. Zeitschr. 5, 71—72, 1904.

**A. Pflüger,** Die Energieverteilung in den Funkenspektren der Metalle. Phys. Zeitschr. 5, 34—36, 1904.

**A. Pflüger,** Die Anwendung der Thermosäule im Ultraviolett und die Energieverteilung in den Funkenspektren der Metalle. Ann. d. Phys. 13, 890—918, 1904.

**H. Kayser,** Zur Temperaturbestimmung strahlender Gase. Boltzmann-Festschrift 38—42, 1904.

**V. Schumann,** On absorption and emission of air and its ingredients for light of wavelengths from 250 $\mu\mu$ to 100 $\mu\mu$. 34 S. London, Wesley 1904.

**V. Schumann,** Atmospheric absorption and emission of the extreme ultra-violet radiations. Nat. 69, 262, 1904.

**F. W. Very,** The absorption of radiation by the solar atmosphere and the intrinsic radiation of that atmosphere. Astrophys. Journ. 19, 139 bis 151, 1904.

**P. G. Nutting,** The spectra of mixed gases. Astrophys. Journ. 19, 105 bis 110, 1904.

**Liveing,** On differences between the spectra at anode and kathode in certain gases, and on probable reasons for those differences. Proc. Cambr. Soc. Jan. 1904; Nat. 69, 382—383, 1904.

**C. de Watteville,** Sur le spectre de l'arc. C. R. 138, 485—486, 1904.

**P. Lewis,** The spectrum of the electrodeless discharge in nitrogen. Phys. Rev. 18, 124—125, 1904.

**P. Lewis,** The spectrum of the afterglow of the spark discharge in nitrogen at low pressures. Phys. Rev. 18, 125—128, 1904.

**E. Wiedemann,** Über Verbindungsspektren. Boltzmann-Festschrift 826 bis 831, 1904.

**J. W. Hittorf** u. **J. Plücker,** On the spectra of ignited gases and vapours with especial regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance. Neudruck aus Phil. Trans. 155 for 1865; 39 S., Leipzig, Barth 1904.

**L. Bleekrode,** Das Spektrum des Bremerlichts. Zeitschr. f. Unterr. 17, 96, 1904.

**J. Stark,** Ionisierung durch den Stoß negativer Ionen von glühender Kohle. Phys. Zeitschr. 5, 51—57, 1904.

**J. Semenov,** Le mouvement de la matière dans l'étincelle électrique. Journ. de Phys. 3, 125—134, 1904.

**W. Hallwachs,** Über die Strahlung des Lichtbogens. Ann. d. Phys. 13, 38—64, 1904.

**K. Jaschke,** Spektralphotometrische Untersuchungen über den Einfluß der Beimischung von Metallsalzen zu Bogenlichtkohlen auf die Verteilung der sichtbaren Energie in den einzelnen Teilen des Spektrums ihrer Flammenbogen. Diss. Breslau 1904.

**C. de Watteville,** Sur les spectres de flammes des métaux alcalins. C. R. 138, 346—349, 1904.

**F. L. Tufts,** Die Beziehung zwischen Leuchten und elektrischer Leitfähigkeit in Flammen. Phys. Zeitschr. 5, 157—158, 1904.
**H. Ebert,** Wirkung der anomalen Dispersion von Metalldämpfen.
**O. Lummer** u. **E. Pringsheim,** Demonstration der anomalen Dispersion in Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 151—152, 1904.
**W. Kaiser,** Über die Beziehungen zwischen Druck und Brechungsexponent der Gase bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre. Ann. d. Phys. **13**, 210—214, 1904.
**H. Konen** u. **A. Hagenbach,** On double reversal. Astrophys. Journ. **19**, 111—115, 1904.
**H. Nagaoka,** On a dynamical system illustrating the spectrum lines and the phenomena of radioactivity. Nat. **69**, 392—393, 1904.
**G. A. Schott,** A dynamical system illustrating the spectrum lines and the phenomena of radioactivity. Nat. **69**, 437, 1904.
**A. Garbasso,** Su la teoria dell' analisi spettrale. Boltzmann-Festschrift 469—476, 1904.
**J. Fényi,** Michelsons theory of the displacement of spectral lines. Astrophys. Journ. **19**, 70—79, 1904.
**J. M. Eder** u. **E. Valenta,** Das ultraviolette Funken- und Bandenspektrum des Schwefels. Ann. d. Phys. **13**, 640, 1904.
**J. M. Eder** u. **E. Valenta,** The invariability of the wave lengths in the sparc and arc spectrum of zinc. Chem. News **89**, 98—101, 1904.
**C. Runge,** Über das Gesetzmäßige in den Spektren der Elemente. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 119—123, 1904.
**Ch. Fabry,** On the wave-length of the cadmium line at $\lambda$ 5086. Astrophys. Journ. **19**, 116—119, 1904.
**C. Runge** u. **J. Precht,** Über die magnetische Zerlegung der Radiumlinien. Berl. Ber. 1904, 417—425.

## 15. Röntgenstrahlen.

**W. Wien,** Über die Energie der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 5, 128 bis 130, 1904.
**Ch. G. Barkla,** Polarisation in Röntgen rays. Nat. **69**, 463, 1904.
**R. v. Lieben,** Bemerkungen zur Polarisation der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 5, 72—74, 1904.
**A. Wehnelt,** Über eine Röntgenröhre mit veränderlichem Härtegrad und über einen neuen Härtemesser. Boltzmann-Festschrift 160—167, 1904.
**P. Cardini,** Sulla dispersione elettrica dei raggi X ottenuti mediante le scariche dei condensatori. Boltzmann-Festschrift 160—167, 1904.
**R. K. Mc Clung,** The effect of temperature on the ionisation produced in gases by the action of Röntgen rays. Phil. Mag. **7**, 81—85, 1904.
**A. S. Eve,** Röntgen rays and the $\gamma$-rays from radium. Nat. **69**, 436, 1904.
**E. Rutherford,** Nature' of the $\gamma$-rays from radium. Nat. **69**, 436—437, 1904.
**R. K. Mc Clung,** Dependence of the ionisation, produced by Röntgen rays upon the type of the rays. Nat. **69**, 462—463, 1904.

**F. Dessauer u. B. Wiesner,** Versuche über die störenden Wirkungen der S-Strahlen bei der Radiographie. Phys. Zeitschr. 5, 58—61, 1904.

**R. Lépine u. Boulud,** Action des rayons X sur les tissus animaux. C. R. 138, 65—67, 1904.

# III. Chemische Elektronik.

## 16. Atom- und Valenzlehre.

Bericht des internationalen Atomgewicht-Ausschusses. Chem. Ber. 37, 7 bis 10, 1904; Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 116—118, 1904; Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 1—4, 1904.

**G. P. Baxter,** Revision des Atomgewichtes von Eisen. 2. Mitt.: Die Analyse des Ferrobromids. Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 232—245, 1904.

**W. Wild,** Über die Bestimmung des Atomgewichtes seltener Erden. Zeitschr. f. anorg. Chem. 38, 491—197, 1904.

**C. Benedicks,** Über die Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System. Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 41 bis 48, 1904.

**A. Thiel,** Studien über das Jndium. Bemerkungen zum Atomgewichte und Elektrochemisches, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 119—120, 1904.

**L. M. Dennis u. W. C. Geer,** Über das Atomgewicht des Jndiums. Chem. Ber. 37, 961—962, 1904.

**H. Moissan,** Classification des corps simples. 38 S. Paris, Masson & Co. 1904.

**C. Runge u. J. Precht,** Uber die magnetische Zerlegung der Radiumlinien. Berl. Ber. 1904, 417—425,

**W. Wien,** Über positive Elektronen und die Existenz hoher Atomgewichte. Ann. d. Phys. 13, 669—677, 1904.

**Sir William Ramsay,** Einige Betrachtungen über das periodische Gesetz der Elemente. Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte (Cassel) 1, 62—74, 1904.

**A. Partheil,** Über die zahlenmäßige Beziehung der Atomgewichte. Ber. d. D. pharm. Ges. 13, 9, 1904.

**J. J. Thomson,** On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure. Phil. Mag. 7, 237—265, 1904.

**R. Magini,** Spettri ultravioletti di un composto tautomero. Rend. Linc. 13, 104—108, 1904.

**R. Magini,** Einfluß der doppelten chemischen Bindung auf die ultravioletten Absorptionsspektra. Phys. Zeitschr. 5, 147—149, 1904.

**G. Martin,** Note on the connection between negative electricity and valence of atoms. Chem. News 89, 25—26, 1904.

**H. Wilde,** On the resolution of elementary substances into their ultimates and on the spontaneous molecular activity of radium. Mem. and Proc. Manch. Soc. 48, 1—12, 1903—1904.

## 17. Katalyse.

**J. H. Walton jr.,** Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 185—222, 1904.

**R. Vondrácek,** Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes. Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 24—40, 1904.

**H. Euler,** Theorie katalytischer Reaktionen. Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 353—356, 1904.

**G. Bredig** u. **F. Weinmayr,** Über die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers. Boltzmann-Festschrift 839—847, 1904.

**G. Bredig** u. **M. Fortner,** Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Chem. Ber. **37**, 798—810, 1904.

**A. Stock** u. **O. Guttmann,** Die Zersetzung des Arsenwasserstoffes als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion. Chem. Ber. **37**, 901 bis 915, 1904.

## 18. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

**E. Berl,** Beiträge zur Kenntnis der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze. Ber. chem. Ges. **37**, 325—331, 1904.

**M. S. Sherill,** Nachtrag zu meiner Abhandlung über Quecksilberhaloide. Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 103—106, 1904.

**R. Luther,** Die Hydrolyse des Quecksilberchlorids. Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 107—112, 1904.

**A. Hollard,** Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb électrolytique. Application à l'analyse. C. R. **138**, 142—144, 1904.

**N. Saleßky,** Über Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie I. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 204—208, 1904.

**B. Fels,** Studien über die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie II. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 208—214, 1904.

**W. Löb** u. **R. W. Moore,** Die Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols. Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 418—444, 1904.

**A. Hollard,** Influence de la nature physique de l'anode sur la constitution du peroxyde de plomb électrolytique. Application à l'analyse. Bull. soc. chim. **31**, 239—240, 1904; C. R. **138**, 142—144, 1904.

**F. Haber** u. **R. Ruß,** Über die elektrische Reduktion. Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 257—335, 1904.

**M. Le Blanc** u. **M. G. Levi,** Über die Passivität des Nickels. Boltzmann-Festschrift 183—195, 1904.

**H. Friedenthal,** Die Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 111—112, 1904.

**A. Bültemann,** Zur Kenntnis der elektrolytischen Darstellung dreiwertiger Vanadiumsalze. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 141—143, 1904.

**F. Pearce** u. **Ch. Couchet,** Sur des phénomènes de réduction produits par l'action de courants alternatifs. C. R. **138**, 361—362, 1904.

**L. Baekeland,** Die elektrolytische Wirkung metallischer Teilchen in lichtempfindlichen Papieren. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **1**, 419, 1904.

**Hollard** u. **Bertiaux,** Influence des gaz sur la séparation des métaux par électrolyse. Séparation du nickel et du zinc. Bull. soc. chim. **31,** 102 bis 104, 1904.

**A. Brochet** u. **J. Petit,** Sur l'emploi du courant alternatif en électrolyse. C. R. **138,** 359—361, 1904.

**F. Haber** u. **H. Schwenke,** Über die elektrochemische Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 156—157, 1904.

**A. Brochet,** Electrolyse de l'acide chlorique et des chlorates. C. R. **138,** 200—203, 1904.

**F. Peters,** Die elektrolytische Bildung von Bleisuperoxyd aus metallischem Blei. (Forts.) Zentralbl. f. Akk.-Techn. **5,** 13—15, 26—27, 38—39, 1904.

**D. Tommasi,** Action de la lumière sur la vitesse de formation des accumulateurs. Éclair. él. **38,** 241—242, 1904.

**E. Müller,** Die elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze. Ein Beitrag zur Kenntnis elektrolytischer Oxydationsprozesse. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 49—68, 1904.

**W. Pfanhauser,** Stromausbeute bei elektrolytischen Silberbädern für Starkversilberung. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 68—70, 1904.

**J. Möller,** Über die elektrochemische Reduktion einiger Nitrokörper der Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthracenreihe (Schluß). Elektrochem. Zeitschr. **10,** 222—226, 1904.

## 19. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

**E. Warburg,** Über die Ozonisierung des Sauerstoffes durch stille elektrische Entladungen. Ann. d. Phys. **13,** 464—476, 1904.

**A. W. Gray,** Über die Ozonisierung des Sauerstoffes bei der stillen elektrischen Entladung. Ann. d. Phys. **13,** 477—491, 1904.

**P. J. Kirkby,** The effect of the passage of electricity through a mixture of oxygen and hydrogen at low pressures. Phil. Mag. **7,** 223—232, 1904.

**G. C. Schmidt,** Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd (Antwort an Herrn J. Tafel). Ann. d. Phys. **13,** 622 bis 633, 1904.

**S. Skinner,** On the photographic action of radium rays. Chem. News **89,** 58, 1904; Nat. **69,** 317, 1904; Phil. Mag. **7,** 288—292, 1904.

**Lord Blythswood,** Destructive action of radium. Nat. **69,** 317, 1904.

**Lord Blythswood,** Specimen of cambric rendered througly brittle or rotten by exposure for about three days to radium bromide. Phil. Mag. **7,** 233, 1904.

**V. Henri** u. **A. Mayer,** Action des radiations du radium sur les colloides, l'hémoglobine, les ferments et les globules rouges. C.R. **138,** 521, 1904.

**W. B. Hardy** u. **E. G. Willcock,** Über die oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an der Zersetzung des Jodoforms. Zeitschr. f. phys. Chem. **47,** 347—352, 1904.

**J. Dauphin,** Influence des rayons du radium sur le développement et la croissance des champignons inférieurs. C. R. **138,** 154—156, 1904.

**K. Schaum,** Elektrolytische Wirkung der Becquerelstrahlen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **2,** 48, 1904.

### 20. Chemische Wirkungen des Lichtes.

**K. A. Hofmann** u. **W. Wölfl**, Lichtempfindliche Bleisalzlösungen. Chem. Ber. 37, 249—252, 1904.

**D. Tommasi**, Action de la lumière sur la vitesse de formation des accumulateurs. Éclair. él. 38, 241—242, 1904.

**A. Guébhard**, Essai de représentation de la loi du développement photographique en fonction de la durée. C. R. 138, 491—494, 1904.

**Ch. E. S. Phillips**, Radiations producing photographic reversal. Nat. 69, 365, 1904.

**J. J. Taudin Chabot**, Neue Strahlen oder eine neue Emanation. Phys. Zeitschr. 6, 103—104, 1904.

## IV. Radioaktivität.

### 21. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie.

**Mme S. Curie**, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, übers. von W. Kaufmann. 132 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904.

**A. Righi**, La moderna teoria dei fenomeni fisici (Radioattività, ioni, elettroni). 135 S. Bologna, Zanichelli 1904.

**Lord Kelvin**, Contribution to the discussion on the nature of the emanations from radium which was opened by Professor E. Rutherford at the meeting of the British Association last September. Phil. Mag. 7, 220—222, 1904.

**E. Rutherford**, Does the radioactivity of radium depend upon its concentration? Nat. 69, 222, 1904; Phys. Rev. 18, 117—118, 1904.

**R. Schenck**, Theorie der radioaktiven Erscheinungen. Berl. Ber. 1904, 37—45.

**J. J. Thomson**, On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle with application of the results to the theory of atomic structure. Phil. Mag. 7, 237 bis 265, 1904.

**H. Wilde**, On the resolution of elementary substances into their ultimates and on the spontaneous molecular activity of radium. Mem. and Proc. Manch. Soc. 48, 1—12, 1903—1904.

**G. A. Schott**, A dynamical system illustrating the spectrum lines and the phenomena of radioactivity. Nat. 69, 437, 1904.

**H. Nagaoka**, On a dynamical system illustrating the spectrum lines and the phenomena of radioactivity. Nat. 69, 392—393, 1904.

**E. J. Mills**, The heat of radium. Nat. 69, 224, 1904.

**J. B. Coppock**, Radium débris. Nat. 69, 365, 1904.

**F. Soddy**, The evolution of matter as revealed by the radio-active elements. Nat. 69, 418—419, 1904.

**W. Ackroyd**, The source of the energy of radium compounds. Nat. 69, 295, 1904.

**H. B. Lake,** What may result from the study of radium? Chem. News 89, 47, 1904.

## 22. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

**E. J. Mills,** The heat of radium. Nat. 69, 224, 1904.
**E. Rutherford** u. **H. T. Barnes,** Heating effect of the radium emanation. Phil. Mag. 7, 202—219, 1904.
**J. Precht,** Die Wärmeabgabe des Radiums. Verh. d. Phys. Ges. 6, 101 bis 103, 1904.
**J. T. Nance,** The $\alpha$-rays of radium. Nat. 69, 343, 1904.
**F. Soddy,** The $\alpha$-rays of radium. Nat. 69, 343, 1904.
**J. R. Ashworth,** $\gamma$-rays from radium. Nat. 69, 295, 1904.
**E. Rutherford,** Nature of the $\gamma$-rays from radium. Nat. 69, 436—437, 1904.
**A. S. Eve,** Röntgen rays and the $\gamma$-rays from radium. Nat. 69, 436, 1904.
**F. Paschen,** Apparat zum gleichzeitigen Nachweis der Absorption der $\alpha$- und $\beta$-Strahlung des Radiums. Phys. Zeitschr. 5, 160—161, 1904.
**S. J. Allan,** Radioactivity of the atmosphere. Phil. Mag. 7, 140—150, 1904.

## 23. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

**W. Marckwald,** Beiträge zur Kenntnis des Radiums. Ber. chem. Ges. 37, 88—91, 1904.
**W. Marckwald,** Radio-tellurium. Nat. 69, 347, 461, 1904.
**F. Soddy,** Researches relating to radium. Nat. 69, 297—299, 1904.
**F. Soddy,** Radio-tellurium. Nat. 69, 461, 1904.
**F. Himstedt,** Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen. Phys. Zeitschr. 5, 210—213, 1904.
**F. Himstedt,** Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen. Ann. d. Phys. 13, 573—582, 1904.
**A. Debierne,** Sur l'émanation de l'actinium. C. R. 138, 411—414, 1904.
**H. Rausch von Traubenberg,** Über die Giltigkeit des Daltonschen bez. Henryschen Gesetzes bei der Absorption der Emanation des Freiburger Leitungswasser und der Radiumemanation durch verschiedene Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. 5, 130—134, 1904.
**J. A. Mc Clelland,** On the emanation given off by radium. Nat. 69, 383, 1904.
**H. A. Bumstead** u. **L. P. Wheeler,** On the properties of a radioactive gas found in the soil and water near New Haven. Sill. Journ. 17, 97 bis 111, 1904.
**F. Kohlrausch** u. **F. Henning,** Über das Leitvermögen der Lösungen von Radiumbromid. Verh. d. D. Phys. Ges. 6, 144—146, 1904.
**A. Coehn,** Über das elektrochemische Verhalten des Radiums. Chem. Ber. 37, 811—816, 1904.

## 24. Radioaktive Umwandlung.

**William Ramsay** u. **F. Soddy,** Versuche über Radioaktivität und die Entstehung von Helium aus Radium. Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 490 bis 494, 1904.

**P. Curie** u. **Dewar**, Examination of a sample of gas occluded in radium bromide. Chem. News **89**, 85, 1904.

**Dewar** u. **P. Curie**, Examen des gaz occlus ou dégagés par le bromure de radium. C. R. **138**, 190—192, 1904; Journ. de Phys. **3**, 193—194, 1904.

**Th. Indrikson**, Über das Spektrum der Emanation. Phys. Zeitschr. **5**, 214 bis 215, 1904.

**S. J. Allan**, Radioactivity of the atmosphere. Phil. Mag. **7**, 140—150, 1904.

**J. B. Coppock**, Radium débris. Nat. **69**, 365, 1904.

**E. J. Mills**, The heat of radium. Nat. **69**, 365, 1904.

## 25. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

**J. S. Davis**, Secondary radiations of radium. Nat. **69**, 489, 1904.

**Ch. E. S. Phillips**, Radiations producing-photographic reversal. Nat. **69**, 365, 1904.

**Ch. Baskerville**, Phosphorescent thorium oxide. Science **19**, 67, 1904.

**Ch. Baskerville** u. **G. F. Kunz**, Effects on rare earth oxides produced by radium-barium compounds and on the production of permanently luminous preparations by mixing the latter with powdered minerals. Sill. Journ. **17**, 79—80, 1904.

**G. F. Kunz** u. **Ch. Baskerville**, The action of radium, Röntgen rays and ultraviolet light on minerals. Chem. News **89**, 1—6, 1904.

**R. W. Wood**, The scintillations of radium. Science **19**, 195—196, 1904.

**H. Becquerel**, Sur la lumière émise spontanément par certains sels d'uranium. C. R. **138**, 184—189, 1904.

**S. Skinner**, On the photographic action of radium rays. Chem. News **89**, 58, 1904; Nat. **69**, 317, 1904; Phil. Mag. **7**, 288—292, 1904.

**J. Borgmann**, Über das elektrische Nachleuchten und über die Wirkung des Radiums auf dasselbe. Phys. Zeitschr. **5**, 104—106, 1904.

**F. Richarz** u. **R. Schenck**, Weitere Versuche über die durch Ozon und durch Radium hervorgerufenen Lichterscheinungen. Berl. Ber. 1904, 490 bis 493.

**F. S.**, Fluorescent bodies excited by radium. Nat. **69**, 523, 1904.

**Blythswood**, Destructive action of radium. Nat. **69**, 317, 1904.

**R. Paillot**, Action du bromure du radium sur la résistance électrique du bismuth. C. R. **138**, 139—140, 1904.

**Lord Blythswood**, Specimen of cambric rendered througly brittle or rotten by exposure for about three days to radium bromide. Phil. Mag. **7**, 233, 1904.

**W. B. Hardy** u. **E. G. Willcock**, Über die oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an der Zersetzung des Jodoforms. Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 347—352, 1904.

**J. Dauphin**, Influence des rayons du radium sur le développement et la croissance des champignons inférieurs. C. R. **138**, 154—156, 1904.

**V. Henri** u. **A. Mayer**, Action des radiations du radium sur les colloides, l'hémoglobine, les ferments et les globules rouges. C. R. **138**, 521, 1904.

**K. Schaum**, Elektrolytische Wirkung der Becquerelstrahlen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 47, 1904.

**H. Benndorf** u. **V. Konrad,** Über Radiumkollektoren. Boltzmann-Festschrift 691—695, 1904.

### 26. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

**R. J. Strutt,** A study of the radioactivity of certain minerals and mineral waters. Chem. News **89**, 133—135, 1904; Nat. **69**, 473—475, 1904.

**R. J. Strutt,** Radioactivity of certain minerals and mineral waters. Electrician **52**, 938-939, 1904.

**Blythswood** u. **H. S. Allen,** Radioactive gas in mineral springs. Nat. **69**, 247, 1904.

**H. A. Bumstead** u. **L. P. Wheeler,** On the properties of radioactive gas found in the soil and water near New Haven. Sill. Journ. **17**, 97 bis 111, 1904.

**F. Himstedt,** Uber die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen. Ann. d. Phys. **13**, 573—582, 1904.

**F. Himstedt,** Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen. Physik. Zeitschr. 5, 210—213, 1904.

**S. J. Allan,** Radioactivity of the atmosphere. Phil. Mag. **7**, 140—150, 1904.

**G. C. Simpson,** Atmospherical radioactivity in high latitudes. Proc. Roy. Soc. **73**, 209—216, 1904.

**G. C. Simpson,** A theory of the cause of atmospheric electricity. Nat. **69**, 270, 1904.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Über die radioaktive Substanz, deren Emanation in der Bodenluft und der Atmosphäre enthalten ist. Phys. Zeitschr. **5** 11—20, 1904.

**W. Dunstan,** The occurrence of thorium in Ceylon. Nat. **69**, 510—511, 1904.

**Sueß, F. Becke** u. **Fr. Exner,** Uranpechblende. Wien. Anz. 1904, 62—64.

**J. J. Thomson,** On the occurrence of radioactive constituents in common substances. Nat. **69**, 454—455, 1904.

**E. F. Burton,** The radioactivity of ordinary materials. Science **19**, 331, 1904.

**E. F. Burton,** On the character of the radiation from ordinary metals. Phys. Rev. **18**, 188—191, 1904.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

1. Band. Jahr 1904. Heft 2.

## Originalabhandlungen.

# Der Unterschied zwischen radioaktiver und chemischer Verwandlung.

Von **E. Rutherford.**

Seit der Entdeckung einer Klasse von Körpern, wie Radium, Uranium und Thorium, welche beständig von selbst Strahlungen einer speziellen Art aussenden, ist die Wissenschaft vor die zwei fundamentalen Probleme des Ursprungs der ausgestrahlten Energie und des diese zur Erscheinung bringenden Mechanismus gestellt. Die Entdeckung des Radiums mit einer Aktivität, die eine Million Mal größer ist als die des Uraniums, und mit einer Energieausstrahlung, die den Geist des Laien wie des Naturforschers in gleichem Grade erregt, hat die diesen Fragen zugewandte Aufmerksamkeit noch gesteigert.

Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ist es, eine Theorie darzulegen, welche eine befriedigende Erklärung der komplizierten Erscheinungen der Radioaktivität gibt und eine Menge anscheinend unzusammenhängender Tatsachen in ein homogenes Ganze zusammenschweißt. Diese Theorie, welche von Herrn Soddy und dem Verfasser vorgeschlagen wurde[1]), sieht die Atome der radioaktiven Elemente als instabile Systeme an, welche zerfallen und dadurch die Entstehung einer Reihe radioaktiver Substanzen zur Folge haben, die sich in ihren chemischen Eigenschaften von dem Mutterelement unterscheiden. Die Strahlungen begleiten den Zerfall der Atome und liefern ein relatives Maß für den Betrag, in welchem der Zerfall stattfindet. Nach dieser Anschauung wird die beständige Energieaussendung der aktiven Körper aus der innern Energie gedeckt, die innerhalb des Atoms ihren Sitz hat und widerspricht in keiner Weise dem Gesetz der Erhaltung der Energie. Zu gleicher Zeit aber zeigt sie an, daß ein enormer Vorrat von Energie in den Radioatomen selbst vorhanden ist. Infolge der

1) Phil. Mag. May 1903.

Unmöglichkeit die Atome der Elemente durch die Wirkung der uns zur Verfügung stehenden physikalischen oder chemischen Kräfte aufzuschließen, ist dieser Energievorrat früher nicht bemerkt worden. Nach dieser Theorie beobachten wir bei den radioaktiven Körpern eine tatsächliche Umwandlung der Materie. Der Vorgang des Zerfalls ist nicht durch direkte chemische Methoden untersucht worden, sondern durch Benutzung der Eigenschaft der radioaktiven Körper, spezifische Arten von Strahlungen auszugeben.

Vor Erörterung der Beweise, auf die sich diese Theorie stützt, ist eine kurze Besprechung über die Natur der von den radioaktiven Körpern ausgesandten Strahlungen nötig. Diese Strahlungen bestehen aus drei charakteristischen Arten, welche $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$-Strahlen benannt wurden. Diese Strahlen können teilweise voneinander getrennt werden, indem man sich die Verschiedenheit ihrer Absorption durch Materie zu nutze macht, oder ein magnetisches oder elektrisches Feld anwendet. Die $\alpha$-Strahlen werden außerordentlich leicht durch Materie aufgehalten, sie werden bereits durch ein Blatt Papier oder durch wenige Zentimeter Luft absorbiert. Die $\beta$-Strahlen sind durchdringender und vermögen einige Millimeter Aluminium zu durchdringen. Die $\gamma$-Strahlen besitzen eine außerordentliche Durchdringungskraft und ihre Anwesenheit kann nach Passieren von mehreren Zentimetern Blei oder 20 Zentimeter Eisen entdeckt werden.

Die $\alpha$- und $\beta$-Strahlen unterscheiden sich von gewöhnlichem Licht insofern ihr Weg durch die Wirkung eines Magneten oder durch ein elektrisches Feld abgelenkt wird. Die $\beta$-Strahlen werden leicht durch einen Magneten abgelenkt und man fand, daß sie mit Kathodenstrahlen identisch sind, welche durch eine elektrische Entladung in einer Vakuumröhre erzeugt werden. Die $\beta$-Strahlen bestehen aus einem Schwarm von Teilchen, die eine Ladung von negativer Elektrizität mit sich führen und mit einer Geschwindigkeit, die derjenigen des Lichtes nahekommt, fortgeschleudert werden. Diese Teilchen — oder Elektronen, wie sie benannt worden sind — sind die kleinsten Körper, die die Wissenschaft kennt, und haben eine scheinbare Masse von ungefähr $^1/_{1000}$ der Masse des Wasserstoffatoms. Die $\gamma$-Strahlen andrerseits werden von einem magnetischen Felde nicht abgelenkt. Die bisher erhaltenen Versuchsergebnisse drängen sehr stark zu dem Schluß, daß die $\gamma$-Strahlen eine Art sehr durchdringender Röntgenstrahlen sind. Von den Röntgenstrahlen glaubt man, daß sie elektromagnetische Einzelwellen sind, die entstehen, wenn die Kathodenstrahlenteilchen eine Wand treffen. Die $\gamma$-Strahlen dagegen scheinen in dem Momente

der Ausstoßung der $\beta$-Partikel aus dem Radioatom zu entstehen. Infolge der Plötzlichkeit, mit der das ausgestoßene Teilchen in Bewegung versetzt wird, wird eine sehr kurze Welle ausgesandt und infolge davon ist die Strahlung von durchdringenderem Charakter als die gewöhnlichen, in einer Vakuumröhre erzeugten Röntgenstrahlen. Die $\alpha$-Strahlen werden selbst durch ein sehr starkes magnetisches Feld nur schwach abgelenkt. Die Ablenkungsrichtung ist entgegengesetzt derjenigen der $\beta$-Strahlen. Man fand, daß dieselben aus einem Schwarm materieller Teilchen bestehen, die eine positive Ladung tragen und mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 000 Kilometern pro Sekunde fortgeschleudert werden. Ihre Masse ist von derselben Größenordnung wie diejenige des Wasserstoffatoms, und wenn sie aus irgend einer bekannten Art von Materie bestehen, so bestehen sie wahrscheinlich entweder aus Wasserstoff- oder aus Heliumatomen.

Von diesen drei Strahlenarten sind die $\alpha$-Strahlen bei weitem die wichtigsten, sowohl in Hinsicht der von ihnen ausgestrahlten Energie als auch bezüglich der Rolle, die sie bei radioaktiven Vorgängen spielen. Man sieht, daß der größere Teil der Strahlungen der radioaktiven Substanzen körperlicher Natur ist und aus diskreten Teilchen besteht, die mit enormer Geschwindigkeit fortgeschleudert werden. Die Strahlen sind ihrer Art nach denjenigen sehr analog, die in einer Vakuumröhre erzeugt werden, wenn durch diese eine elektrische Entladung gesandt wird. Die $\beta$-Strahlen sind identisch mit den Kathodenstrahlen, die $\gamma$-Strahlen sind den Röntgenstrahlen ähnlich, während die $\alpha$-Strahlen den von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen gleichen. Von den radioaktiven Körpern werden jedoch die betreffenden Strahlen selbsttätig ausgesandt, ohne die Wirkung eines elektrischen Feldes und mit einer Geschwindigkeit, welche diejenige der entsprechenden fortgeschleuderten Teilchen in einer Vakuumröhre bei weitem übertrifft.

Curie und Laborde[1]) haben neuerdings gezeigt, daß eine Radiumverbindung, abgesehen von der Ausgabe der drei Strahlenarten sich auch noch ständig auf einer um mehrere Grade höheren Temperatur befindet als das umgebende Medium. Dies zeigt, daß Energie in der Form von Wärme ausgesandt wird, und zwar schlossen sie aus ihren Experimenten, daß 1 g Radium pro Stunde eine Wärmemenge von 100 Grammkalorien ausgibt. Die Aussendung von Wärme in diesem Betrage findet unausgesetzt statt und ist unabhängig davon, ob das Radium in Lösung oder im festen Zustande sich befindet. Es besteht

1) C. R. **136**, 613, 1903.

kein Zweifel, daß diese starke Ausstrahlung eine sekundäre Erscheinung und eine notwendige Folge der Aussendung der $\alpha$-Strahlen ist. Die $\alpha$-Teilchen haben eine so große Masse und werden mit so bedeutender Geschwindigkeit fortgeschleudert, daß sie einen sehr großen Betrag an kinetischer Energie mit sich fortführen. Betrachten wir für einen Augenblick ein kleines Radiumkörnchen. Die $\alpha$-Teilchen werden von allen Teilen seiner Masse ausgestoßen, infolge ihrer großen Absorbierbarkeit wird aber der größte Teil derselben durch das Radium selbst aufgehalten. Ihre Bewegungsenergie wird in der Form von Wärme abgegeben. Das Radium ist somit einer unaufhörlichen konstanten Beschießung durch seine eigenen Teilchen ausgesetzt, und die Temperatur des Radiums wird folglich über derjenigen seiner Umgebung erhalten. Es kann kaum zweifelhaft sein, daß alle radioaktiven Körper eine, zu ihrer relativen Aktivität nahe proportionale Wärmemenge ausgeben. In den schwach aktiven Körpern wie Uran und Thor wird die Wärmeentwicklung sehr gering und schwer zu beobachten sein.

Außer der Emission von Strahlungen mit geradliniger Fortpflanzung, gibt, wie der Verfasser bald bemerkte[1]), das Thor beständig eine gasförmige Substanz aus, welche Thoremanation benannt wurde. Diese Emanation diffundierte durch die Luft wie ein schweres Gas und konnte durch einen Luftstrom von einer Stelle zur andern befördert werden. Später zeigte Dorn, daß Radiumverbindungen eine ähnliche Eigenschaft besitzen. Die von diesen Emanationen ausgehende Strahlung ist nicht beständig, sondern klingt mit der Zeit ab. Zum Beispiel fällt die Aktivität der Radiumemanation in vier Tagen auf den halben Wert, in acht Tagen auf ein Viertel usw. Die Thoremanation verliert ihre Aktivität sehr viel schneller als die des Radiums, indem sie in ungefähr einer Minute auf ihren halben Wert fällt. Debierne zeigte, daß Aktinium ebenfalls eine Emanation ausgibt, deren Aktivität in 3,4 Sekunden auf den halben Wert fällt. Die zwei Substanzen Uran und Polonium geben keine Emanation aus. Alle diese Emanationen besitzen eine sehr bemerkenswerte Eigenschaft. Die Oberfläche irgend einer Materie, die ihrer Gegenwart ausgesetzt wird, bekleidet sich mit einem unsichtbaren Häutchen von radioaktiver Materie. Die Radioaktivität dieser Materie stirbt mit der Zeit ab, aber mit einer ganz anderen Geschwindigkeit als die Emanation, durch die sie hervorgebracht wird. Das Abklingungsgesetz ist zunächst einigermaßen kompliziert, aber einige Stunden nach der Entfernung

1) Phil. Mag. Jan. u. Febr. 1900.

klingt die induzierte Aktivität in diesem Falle nach einem Exponentialgesetz ab. Die induzierte Aktivität fällt dann auf den halben Wert in 11 Stunden bei Thor, in 28 Minuten bei Radium und in 41 Minuten bei Aktinium.

Wenn ein negativ geladener Metalldraht der Gegenwart der Emanation ausgesetzt wird, so konzentriert sich die aktive Materie auf ihm. Der aktive Niederschlag kann durch Schwefel- und Salzsäure gelöst werden und bleibt nach Verdampfung der Säure in der Schale zurück. Offenbar hat sich die Emanation in eine neue radioaktive Substanz umgewandelt, die sich wie ein fester Körper verhält und an der Oberfläche der Körper niedergeschlagen ist. Dank ihrem Bestehen im gasförmigen Zustand waren die Emanationen von Thor und Radium Gegenstand einer ausgedehnten Reihe von Untersuchungen. Man hat gefunden, daß ihre Aktivität durch Änderung der Temperatur innerhalb eines großen Bereiches nicht beeinflußt wird. P. Curie[1]) zeigte, daß sich der Abklingungsbetrag der Aktivität der Radiumemanation von $-180^0$ bis $+450^0$ C nicht ändert. Herr Soddy und der Verfasser zeigten, daß die Emanation durch die stärkste chemische Behandlung nicht beeinflußt wurde. Die Emanationen verhalten sich wie träge Gase und gleichen in dieser Hinsicht den Gasen der Helium-Argon-Gruppe. Man fand ferner, daß die Emanationen von Thor und Radium durch die Wirkung extremer Kälte kondensiert wurden.[2]) Die Emanation von Thor wird kondensiert bei $-120^0$ und die von Radium bei $-150^0$ C. Der Unterschied in der Kondensationstemperatur zeigt, daß die Emanationen bestimmte chemische Substanzen sind. Diese Eigenschaft der Kondensation ist von größter Wichtigkeit, weil sie ein einfaches Mittel an die Hand gibt, die Emanationen von den Gasen mit denen sie gemischt sind, zu trennen. Der Vorgang der Kondensierung von Emanation, die durch Lösen oder Erhitzen weniger Milligramm Radiumbromid hergestellt wird, kann sehr einfach durch das folgende Experiment illustriert werden.

Die mit Luft gemischte Emanation wird in einem kleinen Gasbehälter A (Fig. 1) gesammelt und wird dann langsam durch ein kleines, in flüssiger Luft gekühltes U-Rohr getrieben. Um den Prozeß der Kondensation dem Auge sichtbar zu machen, wird das U-Rohr mit kleinen Stücken des Minerals Willemit (Zinksilikat) gefüllt, das durch die Strahlung der Emanation leuchtend wird. Wird nun die Emanation

1) C. R. **136**, 223, 1903.
2) Rutherford u. Soddy, Phil. Mag. May 1903.

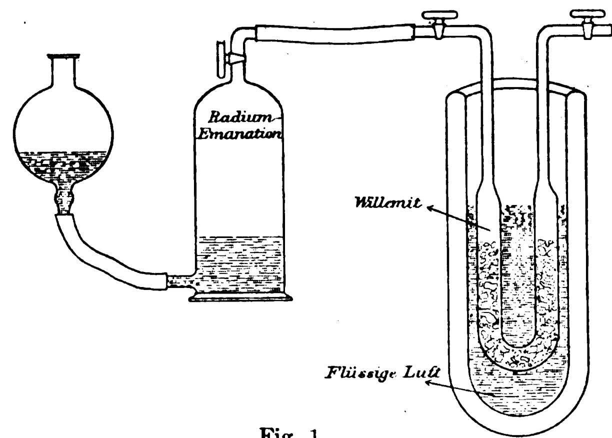



Fig. 1.

durch das U-Rohr getrieben, so fluoresziert der Willemit gerade unterhalb des Spiegels der flüssigen Luft sehr hell und zeigt dadurch, daß sich die Emanation an diesem Punkt kondensiert hat. Wenn man die Enden des U-Rohres schließt und letzteres aus der flüssigen Luft entfernt, so verdunstet bald die Emanation und das Leuchten verbreitet sich durch die ganze U-Röhre. Wenn die Emanation nach mehrstündigem Verweilen in der Röhre durch einen Luftstrom entfernt wird, so erlischt das Leuchten nicht plötzlich, sondern bleibt noch für mehrere Stunden sichtbar. Dieses Nachleuchten rührt von der induzierten Aktivität her, die durch den Kontakt mit der Emanation auf dem Willemit erzeugt wurde. Die Radiumemanation ist selbstleuchtend und schwärzt sehr rasch die Wände der sie einschließenden Röhre. Ramsay und Soddy[1]) haben neuerdings eine minimale Menge Radiumemanation isoliert. Sie zeigten, daß sie Boyles Gesetz wie ein gewöhnliches Gas befolgt, aber ihr Volumen ist nicht beständig, sondern vermindert sich mit der Zeit ungefähr in dem gleichen Grade, in welchem sie ihre Aktivität verliert. Es wurde gezeigt, daß sie ein bestimmtes Spektrum mit hellen Linien[2]) besitzt und sich im allgemeinen wie ein träges Gas der Helium-Argon-Gruppe verhält. Das allmähliche Verschwinden der Emanation ist eine Folge ihrer Umwandlung in den festen Körper, der sich als unsichtbares Häutchen an den Wänden der Röhre absetzt.

Abgesehen von ihren Strahlungen besitzt die Radiumemanation die Eigenschaft Wärme in einer Menge auszugeben, die ganz außer-

1) Proc. Roy. Soc. 1904.
2) C. R. **138**, 1388, 1904.

ordentlich groß ist im Vergleich zu der Menge der beteiligten Materie. Dr. Barnes und der Verfasser[1]) zeigten, daß die Emanation, die man durch Erhitzen oder Lösen einer Radiumverbindung erhält, ungefähr drei Viertel der ursprünglich von dem Radium ausgesandten Wärme ausgab. Bei den Versuchen wurde die Radiumemanation in einem kurzen Glasrohr kondensiert und dieses hierauf luftdicht zugeschmolzen. Der Betrag der Wärmeabgabe der Röhre mit der Emanation wurde dann während der Dauer eines Monats beobachtet. Der Wärmeeffekt der Emanationsröhre nahm in demselben Grade ab, in dem die Emanation ihre Aktivität verliert, d. h., er fiel in ungefähr vier Tagen auf den halben Wert. Wenige Stunden nach der Entziehung der Emanation ist der Wärmeeffekt des Radiums auf ein Viertel reduziert, derselbe nimmt jedoch stetig zu und erreicht nach etwa einem Monat wieder seinen ursprünglichen Wert. Die Erholung des Wärmeeffekts hängt direkt zusammen mit der allmählichen Erholung des Strahlungsvermögens des Radiums, welche später besprochen werden wird. Die Wärmeeffekte des Radiums und seiner von ihm getrennten Emanation zusammengenommen, sind jederzeit demjenigen des ursprünglichen Radiums gleich. Man fand auch, daß ein großer Teil des Wärmeeffekts einer die Emanation enthaltenden Röhre von der induzierten Aktivität herrührte, die an den Wänden erzeugt wurde. Nach der Entfernung der Emanation klang der Wärmeeffekt ungefähr in demselben Grade ab, wie die erregte Aktivität. Der Wärmeeffekt dieser verschiedenen Radiumprodukte ist in allen Fällen nahe proportional ihrer durch die $\alpha$-Strahlen gemessenen Aktivität und es besteht kein Zweifel, daß der Wärmeeffekt größtenteils eine Folge des Bombardements der ausgestoßenen $\alpha$-Teilchen ist. Ein kleiner Teil rührt wahrscheinlich von der Neuordnung der Komponenten der Systeme her, aus denen die $\alpha$-Teilchen ausgestoßen wurden. Der Verfasser[2]) berechnete von gewissen verschiedenen Tatsachen ausgehend, daß die Menge Emanation, die man von einem Gramm in radioaktivem Gleichgewicht befindlichen Radiumbromid erhält, ungefähr 0,3 mm³ bei den Normalverhältnissen des Drucks und der Temperatur beträgt. Diese Berechnungen wurden durch neuere Experimente von Ramsay und Soddy bestätigt. Sie fanden, daß man ungefähr 1 cmm Gas aus 1 g Radiumbromid erhält. Dies ist von derselben Größenordnung als der berechnete Wert und ist wahrscheinlich eine Maximalschätzung, denn es ist sehr schwierig, die Emanation frei

1) Phil. Mag. Febr. 1904.
2) Rutherford, „Radioactivity", Art. 162.

von aller Vermischung mit andern Gasen zu erhalten. Da die Emanation von 1 g Radiumbromid eine Wärmemenge von 75 g-Kalorien pro Stunde ausgibt, so kann man berechnen, daß 1 ccm der Emanation während seiner Lebensdauer eine Wärmemenge von ungefähr $4 \times 10^6$ g-Kalorien ausgibt. Dieser Betrag von Wärmeausgabe wäre wahrscheinlich genügend, die Wände der einschließenden Glasröhre zu Rotglut zu erhitzen, wenn nicht zu schmelzen. Man fand, daß die Emanation wie ein Gas diffundiert, dessen Molekulargewicht größer als 100 ist. Nehmen wir für den Zweck einer Berechnung an, das Molekulargewicht der Emanation sei 200, so läßt sich berechnen, daß 1 g Radium-Emanation — zusammen mit ihren Umwandlungsprodukten — während ihrer Lebenszeit ungefähr $10^9$ g-Kalorien ausgeben würde. Wenn 1 kg Emanation jemals gesammelt würde, so würde es anfangs eine Energiemenge von ungefähr 25 000 Pferdekräften ausgeben. Der Wärmeeffekt würde in vier Tagen auf den halben Wert fallen, aber während der Zeitdauer der Aktivität würde es einen Energiebetrag von insgesamt 150 000 Pferdekraft-Tagen abgeben. Würde die Emanation jemals in genügender Menge gesammelt werden, um als Kraftquelle in Frage zu kommen, so ist offenbar, daß wenige Kilogramm derselben genügend Energie liefern würden um einen Dampfer über den Atlantischen Ozean zu treiben. Nach der Ähnlichkeit der Erscheinungen ist es nicht zweifelhaft, daß ein Energiebetrag derselben Größenordnung von irgend einem der bekannten radioaktiven Produkte des Radiums oder Thors erhalten werden könnte. Das Studium der Radioaktivität hat so die Tatsache ans Licht gebracht, daß eine enorme Energiemenge aus radioaktiver Materie gewonnen werden kann. Auf gleiche Massen bezogen, ist die aus der Emanation gewinnbare Energiemenge ungefähr eine Million Mal größer als die bei der Explosion von Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser freiwerdende Energie — eine Energie, die größer ist als die bei irgend einem andern bekannten chemischen Prozeß in die Erscheinung tretende.

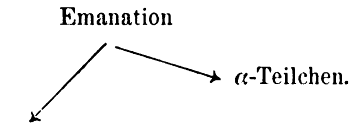
---

Vor Besprechung der allgemeinen Frage radioaktiver Umwandlung soll zunächst die Erklärung der bei der Emanation eintretenden Vorgänge vom Standpunkt der Umwandlungstheorie vorgenommen werden. Man hat gefunden, daß die Emanationen von Thor und von Radium lediglich $\alpha$-Strahlen aussenden. Die Ausstoßung von $\alpha$-Teilchen, d. h. von materiellen Teilchen von der Größenordnung der Atome zeigt, daß irgend eine Art von Verwandlung in der Emanation stattfindet. Der Betrag der Aussendung von $\alpha$-Teilchen ist ein Maß dieses Betrages

der Umwandlung. Das Abklingungsgesetz der Aktivität der Emanation ist ein Ausdruck der Tatsache, daß der Betrag der Umwandlung der Emanation stets der noch nicht umgewandelten Menge proportional ist. Wenn $N_0$ die anfängliche Anzahl der in der Emanation vorhandenen Atome ist, so wird die Zahl $N_z$ der nach der Zeit $z$ noch unveränderten Atome gegeben durch $\frac{N_z}{N_0} = e^{-\lambda z}$ wo $\lambda$ eine numerische Konstante ist. Betrachten wir zum Beispiel den Fall der Radiumemanation, für welche die Aktivität in 4 Tagen auf den halben Wert fällt. Wenn ursprünglich 1000 Emanationsatome vorhanden wären, so wären 500 nach 4 Tagen noch unverändert, 250 nach 8 Tagen usw. Das Umwandlungsgesetz der Emanation ist dasselbe wie das für eine monomolekulare Umwandlung in der Chemie und zeigt, daß der Umwandlungsbetrag unabhängig von dem Grade der Konzentration der in Umwandlung begriffenen Substanz ist. Der Einfluß verschiedener Bedingungen auf den Betrag der Umwandlung ist im Falle der Radiumemanation am eingehendsten untersucht worden. Der Wert der Umwandlungskonstante $\lambda$ wird von allen physikalischen und chemischen Einwirkungen nicht beeinflußt. Er ist unabhängig von der vorhandenen Emanationsmenge, von Druck und Natur des mit ihr gemischten Gases, sowie von dem Material des Gefäßes, in welchem sie gesammelt ist, und er wird, wie wir gesehen haben auch durch Änderung der Temperatur in weiten Grenzen nicht beeinflußt. Der Wert von $\lambda$ darf somit als eine fest bestimmte physikalische Konstante der Emanation betrachtet werden.

Der Charakter der Umwandlung, die mit der Emanation vor sich geht, ist sehr verschieden von dem aller andern bekannten chemischen Prozesse, denn diese Umwandlung ist nicht nur von der mit großer Geschwindigkeit erfolgenden Ausstoßung geladener Körperchen begleitet, sondern ist außerdem unabhängig von der Temperatur — ein Resultat, das bis dahin nie bei irgend einer chemischen Verwandlung beobachtet worden ist. Dazu ist der Betrag, der während der Lebenszeit der Emanation frei werdenden Energie ungefähr millionmal größer als bei irgend einer bekannten chemischen Verwandlung. Wenn indessen die Umwandlung im Atom stattfindet, statt im Molekül, so würde kein großer Einfluß der Temperatur zu erwarten sein; denn das Unvermögen der Chemie, die Elemente in einfachere Bestandteile zu zerlegen, ist an sich ein Beweis, daß die Stabilität der Atome nicht viel von der Temperatur beeinflußt wird. Die Umwandlungstheorie nimmt an, daß die, die Emanation bildenden

Atome instabile Systeme sind und bei der Ausstoßung der $\alpha$-Teilchen zerfallen. Jedes Emanationsatom verliert so einen Teil seiner Masse und infolgedessen darf man erwarten, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Restsubstanz von denen der Muttersubstanz verschieden sind. Nach dieser Ansicht wird das Emanationsatom minus ein $\alpha$-Teilchen das Atom der Emanation $X$, wie die auf Körpern abgesetzte Materie genannt wird, die die Entstehung der induzierten Aktivität zur Folge hat. Diese Emanation $X$ verhält sich, wie wir gesehen haben, wie ein fester Körper und ist im Gegensatz zur Emanation in einigen Säuren löslich. Die Atome der Emanation $X$ sind ebenfalls instabil und zerfallen in einer Reihe deutlich gekennzeichneter Abschnitte. Das Resultat des Zerfalls ist untenstehend graphisch dargestellt:




Nun wird der Wärmeeffekt der Emanation der Hauptsache nach durch die kinetische Energie der ausgestoßenen $\alpha$-Teilchen erzeugt. Es ist sehr schwierig einen Mechanismus innerhalb oder außerhalb des Atoms zu ersinnen, der plötzlich einen Körper wie ein $\alpha$-Teilchen mit einer Geschwindigkeit von 30 000 Kilometer pro Sekunde in Bewegung zu setzen vermag. Man kann leicht zeigen, daß sich zur Erwerbung einer so großen Geschwindigkeit das geladene $\alpha$-Teilchen frei zwischen zwei Punkten mit einer Potentialdifferenz von ungefähr 5 Millionen Volt bewegen muß, und zwar innerhalb einer Distanz, die mit dem Atomdurchmesser vergleichbar ist. Es kann nur wenig Zweifel darüber bestehen, daß sich das $\alpha$-Teilchen schon vor seiner Ausstoßung in sehr rascher Bewegung innerhalb des Atomverbandes befinden muß. Aus irgend einem Grund zerfällt das Atom und das $\alpha$-Teilchen verläßt seine Bahn mit der Geschwindigkeit, welche es in diesem Augenblick besaß. Nach dieser Ansicht wird die von der Emanation in Freiheit gesetzte Energie auf Kosten einer Änderung im Emanationsatome geliefert. Um über die Herkunft der Energie Rechenschaft zu geben, braucht man nur anzunehmen, daß die innere Energie des nach Ausstoßung des $\alpha$-Teilchens übrig bleibenden Systems geringer ist als vorher. Nach der Ansicht von J. J. Thomson, Larmor und Lorentz, besitzt das chemische Atom einen sehr komplizierten Bau, indem es aus einer großen Zahl von Elektronen oder Gruppen von Elektronen

besteht, die sich in sehr rascher, schwingender oder kreisender Bewegung befinden. J. Stark hat darauf hingewiesen, daß durch die bloße dichtere Lagerung dieser elektrisch geladenen Teilchen, die das Atom konstituieren, eine große Menge innerer potentieller Energie entbunden werden kann. Dieser innere Energievorrat tritt für uns nur in die Erscheinung, wenn die Atome zerfallen, wie in dem Falle der Radioelemente und ihrer Produkte. Die Emission einer großen Energiemenge durch die Radioelemente widerspricht daher in keiner Weise dem Gesetz der Erhaltung der Energie.

Um von der Energieaussendung der radioaktiven Körper Rechenschaft zu geben, wurde von einigen die Annahme aufgestellt, daß die Atome der Radioelemente als Mechanismen wirken, die fähig sind, Energie irgend welcher Form von außerhalb zu absorbieren und dann in den speziellen beobachteten Formen wieder abzugeben. Selbst wenn man annimmt, daß die Atome der Radioelemente als Transformatoren dieser geborgten Energie wirken können, so bleibt noch die grundsätzliche Schwierigkeit, die Erzeugung neuer und bestimmter Arten von Materie durch die Radioelemente zu erklären. Irgend eine Art chemischer Theorie müßte noch dazu genommen werden um über die beobachteten Tatsachen Rechenschaft zu geben. Der Versuch den Wärmeeffekt des Radiums durch eine solche Hypothese zu erklären, führt zu vielen Schwierigkeiten. Es wurde gezeigt, daß die Emanation zusammen mit den sekundären Produkten für drei Viertel des Wärmeeffekts des Radiums verantwortlich ist, und daß der Betrag ihrer Wärmeabgabe mit der Zeit abnimmt. Man müßte sonach annehmen, daß der Wärmeeffekt des Radiums nicht vollständig dem Radium selbst zugehört, sondern einer anderen Substanz — der Emanation —, deren Fähigkeit Energie zu absorbieren, mit der Zeit verloren geht. Des weiteren haben wir auch gesehen, daß ein Teil des Wärmeeffekts der induzierten Aktivität zugehört, die eine von der der Emanation verschiedene Umwandlungsgeschwindigkeit besitzt. Die bisher gefundenen Erfahrungstatsachen stützen entschieden die Ansicht, daß die von dem Radioelement ausgegebene Energie nicht von einer äußeren Quelle entnommen ist, sondern der innern Energie des Atoms entstammt.

Wir kommen nun zur Betrachtung der Natur und Zahl der bei den Radioelementen stattfindenden Umwandlungen. Die Erklärung der radioaktiven Erscheinungen auf Grund der Umwandlungstheorie wurde zum erstenmal gelegentlich des Studiums der Radioaktivität des Thors aufgestellt. Die Experimente von Mme Curie hatten ge-

zeigt, daß Radioaktivität eine Atomeigenschaft ist, d. h., die Strahlungsintensität hing lediglich von der Menge des vorhandenen Radioelements ab und wurde durch dessen Verbindung mit inaktiven Substanzen nicht beeinflußt. Es schien daher wahrscheinlich, daß die Radioaktivität der Radioelemente durch chemische Mittel nicht reduziert werden könne. In offenbarem Gegensatz zu diesem Gesichtspunkt fanden Herr Soddy und der Verfasser[1]), daß es durch eine einfache chemische Operation möglich war, die Radioaktivität des Thors bedeutend zu verringern. Aus einer Lösung von Thornitrat wurde das Thorium durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Es zeigte sich, daß das Hydroxyd mehr als die Hälfte seiner Aktivität verloren hatte. Bei Verdampfung des Filtrats, das chemisch frei von Thor war, erhielt man einen intensiv radioaktiven Rückstand, der, auf gleiche Masse bezogen, mehr als tausendmal so aktiv war als Thor. Diese radioaktive Substanz wurde Thor $X$ benannt. Bei Prüfung der zeitlichen Veränderung der Aktivität von Thor $X$ fand man, daß die Aktivität während des ersten Tages zunahm um dann nach einem Exponentialgesetz abzuklingen, wobei sie in 4 Tagen auf ihren halben Wert fiel. Andererseits nahm die Aktivität des abgeschiedenen Hydroxydes zuerst ab und stieg dann allmählich wieder bis zu ihrem ursprünglichen Wert, den sie ungefähr nach Verlauf eines Monats wieder erreichte. Die Kurven des allmählichen Abklingens der Aktivität des $ThX$ und der Wiedererlangung der Radioaktivität von seiten des abgeschiedenen Thors sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Sieht man von der anfänglichen Unregelmäßigkeit der beiden Kurven ab, welche später betrachtet werden wird, so findet man, daß nach den ersten 2 Tagen, die Zeit, die das Thor braucht um die Hälfte seiner verlorenen Aktivität wiederzugewinnen, ungefähr gleich der Zeit ist, in der das $ThX$ seine halbe Aktivität verliert. Diese Zeit beträgt in jedem Fall ungefähr 4 Tage. Zu jeder Zeit ist die Gesamtsumme der Aktivität des Thors und derjenigen des $ThX$ gleich derjenigen des ursprünglichen Thors. Die Aktivität des $ThX$ klingt nach demselben Gesetz ab wie die Aktivität der Radiumemanation und kann auf ähnliche Weise erklärt werden. Diese Prozesse des Abklingens und der Erholung gehen mit derselben Geschwindigkeit vor sich, wenn die Substanzen gänzlich aus der gegenseitigen Nachbarschaft entfernt oder in Blei eingeschlossen oder in eine Vakuumröhre gebracht werden. Es ist auf den ersten Blick eine be-

---

1) Phil. Mag. Sept. u. Nov. 1902.

merkenswerte Erscheinung, daß die Prozesse des Abklingens und der Erholung so innig verknüpft sind, obwohl keine Möglichkeit gegenseitiger Einwirkung besteht. Die Resultate werden jedoch vollkommen auf Grund der folgenden Hypothesen erklärt: 1) daß die Substanz *ThX* beständig in einem bestimmten Verhältnis durch das Thor erzeugt wird, 2) daß die Aktivität des *ThX* vom Augenblick seiner Bildung an, nach einem Exponentialgesetz, abnimmt.

Die konstante Aktivität des Thors ist sonach ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei entgegengesetzten Prozessen. Neue radioaktive Materie wird in einem konstanten Betrage produziert und diese Materie verwandelt sich ständig in andere Formen. Gerade wie

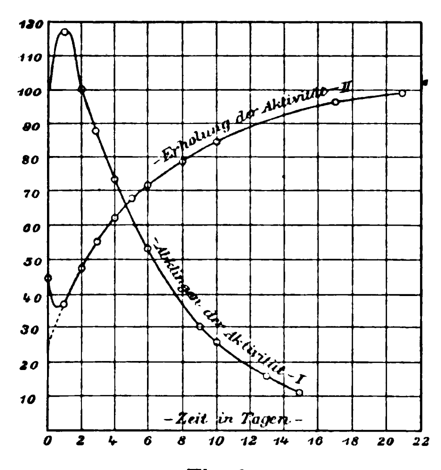



Fig. 2.

die Bevölkerung eines Landes konstant ist, wenn die Zahl der Geburten gleich der Zahl der Todesfälle ist, so erreicht die Radioaktivität des Thors einen konstanten Grenzwert, wenn die Zahl der pro Sekunde neu erzeugten Atome des *ThX* gleich der Zahl der zerfallenden Atome derselben Art ist. Die Hypothese (1) ist durch den Versuch unmittelbar bestätigt worden. Läßt man das Thor, aus dem das *ThX* vollkommen abgeschieden wurde, während eines bekannten Zeitraums stehen und fällt es wieder durch Ammoniak aus, so ist der erhaltene Betrag des *ThX* in Übereinstimmung mit der Theorie. Zum Beispiel erhält man nach viertägigem Stehen die Hälfte des Maximalwertes. Nach einmonatlichem Stehen ist der erhaltene Betrag derselbe wie bei der ersten Ausfällung und dieser Prozeß kann unbegrenzt

fortgesetzt werden, vorausgesetzt, daß man dem Thor zwischen aufeinanderfolgenden Fällungen genügend Zeit läßt zur Erholung seiner Aktivität.

Es besteht kein Zweifel, daß *ThX* eine bestimmte chemische Substanz ist, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vom Mutterelement verschieden ist. Ammoniak ist das einzige chemische Reagens, durch das es vollkommen vom Thor getrennt werden kann. Der Betrag des von einigen Gramm Thor produzierten *ThX* ist viel zu klein, um es durch direkte chemische Methoden nachzuweisen, aber die elektrische Methode des Nachweises radioaktiver Umwandlungen ist so empfindlich, daß der vom Thor in wenigen Minuten produzierte Betrag von *ThX* leicht beobachtet werden kann.

Die von Thorverbindungen ausgegebene Emanation wird nicht direkt von dem Thor erzeugt, sondern von der Substanz *ThX*. Nach seiner Trennung von *ThX* ist das Thor fast vollständig der Fähigkeit beraubt eine Emanation abzugeben. Auf der andern Seite gibt eine Lösung des *ThX* große Beträge von Emanation ab. Die vom *ThX* erzeugte Emanationsmenge nimmt mit der Zeit ab und fällt in 4 Tagen auf den halben Wert, d. h., mit genau derselben Geschwindigkeit, mit der das *ThX* seine Aktivität verliert. Dieses Resultat ist von großer Wichtigkeit, denn es zeigt, daß die Emanation ein Produkt des *ThX* ist, da der Betrag der erzeugten Emanation stets proportional ist dem vorhandenen Betrag des *ThX*. Ein solches Resultat ist zu erwarten, wenn jedes Atom *ThX* beim Zerfall die Entstehung e i n e s Atoms Emanation zur Folge hat. Das ausgefällte Thorium gewinnt seine Fähigkeit Emanation zu bilden wieder, indem sich in ihm frisches *ThX* ansammelt in dem gleichen Verhältnis, in welchem es seine Aktivität wiedererlangt. Im Lichte dieser Resultate können nun die anfänglichen Unregelmäßigkeiten in der Abklingungs- und der Erholungskurve auf einmal erklärt werden. Es wurde bereits gezeigt, daß der Stoff Emanation *X* des Thors (induzierte Aktivität) ein Produkt der Emanation ist. Die Emanation *X* ist nicht in Ammoniak löslich wie *ThX* und bleibt folglich mit dem Thor zurück. Sobald die Quelle der Emanation, das *ThX*, entfernt ist, beginnt die Aktivität der Emanation *X* abzunehmen, denn es ist kein Ersatz für den zerfallenden Betrag dieser Substanz vorhanden. So erklärt sich das anfängliche Fallen der Erholungskurve. Diese Erklärung wurde geprüft, indem man in kurzen Intervallen das *ThX* von dem Thor entfernte um der Emanation *X* Zeit zum Verschwinden zu lassen. Die Erholungskurve zeigte unter solchen Umständen den anfänglichen Abfall nicht, sondern

stieg regelmäßig mit der Zeit an. In ähnlicher Weise rührt das anfängliche Ansteigen der Abklingungskurve von der Produktion von Emanation und folglich von Emanation *X* her, deren Aktivität sich zu der des *ThX* addiert.

Die Aktivität des Thors (gemessen durch die $\alpha$-Strahlen) kann nicht auf weniger als 25 Proz. der ursprünglichen Aktivität reduziert werden. Diese nicht abtrennbare Aktivität scheint eine an das Thor gebundene Eigenschaft zu sein und kann von diesem durch keine chemische Methode entfernt werden. Der Betrag der Erzeugung von *ThX* und von Emanation wird durch physikalische wie chemische Bedingungen nicht beeinflußt. Die Fähigkeit, Emanation auszugeben, variiert bei den Thorverbindungen im festen Zustand sehr stark und wird durch Feuchtigkeit sowie Temperaturunterschiede erheblich beeinflußt. Dies rührt jedoch, wie sich zeigen ließ, nicht von Unterschieden in dem Betrag von produzierter Emanation her, sondern von Verschiedenheiten in dem Betrag des Entweichens. Da die Emanation ihre Aktivität in wenigen Minuten verliert, so verursacht eine geringe Verlangsamung des Entweichens eine deutliche Änderung in der freiwerdenden Emanationsmenge.

Die Analyse der Radioaktivität des Thors hat somit den Umstand ans Licht gebracht, daß die Radioaktivität durch die Produktion einer aufeinanderfolgenden Reihe radioaktiver Substanzen unterhalten wird. Thor erzeugt *ThX*, *ThX* verursacht die Entstehung der Emanation und diese hinwiederum zerfällt unter Bildung der Emanation *X*. Man hat gefunden, daß die Emanation *X* des Thoriums ihrerseits in zwei deutlich gekennzeichneten Stufen zerfällt. Jede dieser neuen Substanzen ist durch einige bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften charakterisiert, die sie von dem Mutterelement unterscheiden. Z. B. verhält sich *ThX* wie ein in Ammoniak löslicher fester Körper, während Thor unlöslich ist. Die Emanation ist ein träges Gas, während die Emanation *X* sich wie ein fester Körper verhält, der in einigen Säuren löslich ist und bei Weißgluthitze verflüchtigt werden kann.

Sir William Crookes[1]) zeigte, daß durch verschiedene chemische Methoden ein intensiv aktiver Bestandteil aus dem Uran entfernt werden konnte. Diese aktive Substanz wurde von ihm *UrX* benannt. Im Gegensatz zu *ThX* gibt die Substanz *UrX* nur $\beta$-Strahlen aus. Das Uran, aus dem sie abgeschieden ist, ist für die erste Zeit voll-

1) Proc. Roy. Soc. 66, 409, 1900.

ständig von den $\beta$-Strahlen befreit, während die durch die $\alpha$-Strahlen gemessene Aktivität durch den Prozeß nicht beeinflußt wird. Es existiert sonach, beim Uran ebenso wie beim Thor, eine nicht abtrennbare Aktivität. Die Aktivität des *UrX* klingt im Laufe der Zeit nach einem Potentialgesetz ab, indem sie in 22 Tagen auf ihren halben Wert fällt. Genau wie im Falle des Thors, gewinnt auch das Uran allmählich seine verlorene Aktivität wieder und zwar in solchem Verhältnis, daß die Abklingungs- und Erholungskurven des *UrX* bezw. des Urans zueinander komplementär sind. Die Versuche Becquerels zeigen ebenfalls, daß die Substanz *UrX* vom Uran durch Fällung mit Barium getrennt werden kann. Da *UrX* nur $\beta$-Strahlen aussendet, so zeigen diese Resultate an, daß die $\alpha$- und $\beta$-Strahlen des Uraniums von verschiedenen Arten Materie erzeugt werden.

Die Umwandlungen, die beim Radium stattfinden, sind in vieler Hinsicht analog zu den bei Thor gefundenen, ungeachtet des enormen Unterschiedes ihrer Aktivitäten. Beide Elemente haben die Entstehung einer Emanation zur Folge und diese hinwiederum verwandelt sich in eine Materie, die sich wie ein fester Körper verhält und sich an der Oberfläche von Körpern absetzt. Es besteht jedoch zwischen Radium und seiner Emanation kein Zwischenprodukt, das dem *ThX* bei der Umwandlung des Thor entspricht. Die Emanation des Radiums wird von diesem unmittelbar in konstantem Betrag erzeugt.

Das feste Radiumbromid gibt in einer trocknen Atmosphäre sehr wenig Emanation an die Luft ab. Dies rührt nicht von einer Unterbrechung der Produktion von Emanation her, sondern von deren Unfähigkeit, aus der Masse des Radiums zu entweichen. Die Emanation wird in dem festen Salz angesammelt oder okkludiert und kann nur durch Erhitzen oder Lösen desselben in Freiheit gesetzt werden. Nehmen wir an, eine geringe Menge festen Radiumbromids, das einige Zeit in trockner Luft aufbewahrt worden war, sei zu einer hinreichend hohen Temperatur erhitzt worden, um die Emanation vollständig auszutreiben. Die Aktivität des Radiums beginnt sogleich abzunehmen und erreicht im Verlauf von 4 oder 5 Stunden einen Minimalwert, bei dem die durch die $\alpha$-Strahlen gemessene Aktivität nur ein Viertel des ursprünglichen Wertes beträgt. Dieses Abklingen der Aktivität bis zu einem Minimum ist die Folge des Absterbens der induzierten Aktivität, welche in der Masse des Radiums durch die aufgespeicherte Emanation erzeugt worden war. Gleichzeitig verliert das Radium zeitweise seine Fähigkeit $\beta$- und $\gamma$-Strahlen auszusenden. Dieser Aktivitätsverlust des Radiums ist nicht dauernd, denn es gewinnt von selbst seine Strahlungs-

fähigkeit wieder und diese erreicht nach einem Monat nahezu den ursprünglichen Wert.

Wir wollen nun die Emanation betrachten, die durch Erhitzen des Radiums abgetrennt worden war. Wenn sie in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt wird, so nimmt zunächst ihre entladende Wirkung auf einen elektrisierten Körper während mehrerer Stunden zu. Dies wird durch die induzierte Aktivität bewirkt, die von der Emanation an den Wänden des Gefäßes erzeugt wird. Wie wir gesehen haben, klingt dann die Aktivität der Radium-Emanation nach einem Potentialgesetz mit der Zeit ab, wobei sie in 4 Tagen auf den halben Wert sinkt. Fig. 3 zeigt die Abklingungskurve der Aktivität der Emanation

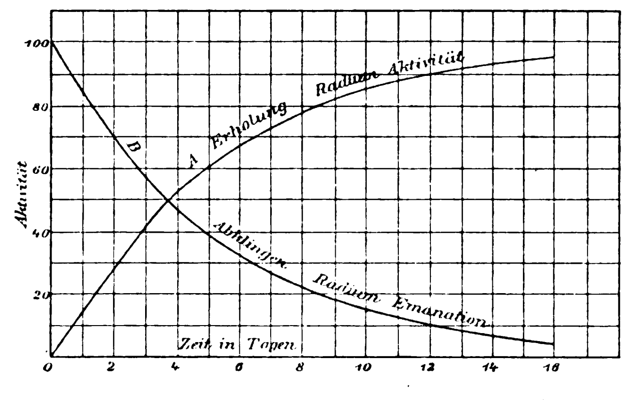



Fig. 3.

und die Erholungskurve der verloren gegangenen Aktivität des Radiums. Wie in dem entsprechenden Fall des Thors sind die beiden Kurven einander komplementär und der Zusammenhang dieser beiden Kurven kann auf ähnliche Weise erklärt werden. Nach der Entfernung der Emanation wird von dem Radium neue Emanation gebildet und die Aktivität wächst folglich bis zu einem Grenzwert, bei dem die Zahl der pro Sekunde erzeugten Emanationsatome gleich ist der Zahl der zerfallenden. Man sieht sonach, daß die Emanation zusammen mit ihren Produkten für mehr als drei Viertel der Gesamtaktivität des Radiums verantwortlich ist. Unmittelbar nach ihrer Abscheidung gibt die Emanation nur $\alpha$-Strahlen aus; aber infolge der Produktion der induzierten Aktivität beginnen $\beta$- und $\gamma$-Strahlen zu erscheinen; denn wie man gefunden hat, gehört die Eigenschaft, diese Strahlen auszusenden, einer der Substanzen an, die durch die Umwandlung der Emanation $X$

erzeugt werden. Nach Erreichung eines Maximums nimmt die Intensität der $\beta$- und $\gamma$-Strahlen mit der Zeit in demselben Verhältnis ab, in welchem die Emanation $X$ ihre Aktivität verliert.

Wir sind jetzt in der Lage, eine allgemeine Erklärung der Erscheinungen zu geben, die bei den Radioelementen auftreten. Die Atome der Radioelemente sind die schwersten, die die Wissenschaft kennt. Uran hat das Atomgewicht 240, Thorium 232,5 und Radium nach Mme Curie 225. Es wird angenommen, daß diese schweren Atome aus irgend einem Grunde instabil werden und zerfallen. Der Zerfall wird von der mit großer Geschwindigkeit erfolgenden Ausstoßung eines $\alpha$-Teilchens begleitet. Um von den radioaktiven Erscheinungen Rechenschaft zu geben, hat man nur nötig anzunehmen, daß ein kleiner Bruchteil der Gesamtzahl der vorhandenen Atome pro Sekunde zerfällt. Der pro Sekunde zerfallende Teil ist ungefähr $8 \times 10^{-11}$ des Ganzen bei Radium und ungefähr 1 Milliontel dieses Bruchteils für Uranium und Thorium. Da die $\alpha$-Strahlen die erste Umwandlung der Radioelemente begleiten, so ist zu erwarten, daß jedes der Radioelemente eine Aktivität besitzen wird, die von demselben durch chemische Mittel nicht getrennt werden kann. Dies ist, wie wir gesehen haben, der Fall, indem jedes der drei Radioelemente eine nicht abtrennbare Aktivität besitzt, die ausschließlich aus $\alpha$-Strahlen besteht. Die Ausstoßung eines $\alpha$-Teilchens macht das Atom leichter als zuvor und ändert seine chemischen und physikalischen Eigenschaften. Dieser übrigbleibende Rest ist instabil und zerfällt, wobei er die Entstehung einer anderen Substanz zur Folge hat. Der Vorgang des Zerfalls schreitet, sobald er einmal eingeleitet ist, in jedem Falle mit einer bestimmten meßbaren Geschwindigkeit von Stufe zu Stufe fort. Bei der letzten raschen Umwandlung wird das $\beta$-Teilchen hinausgeschleudert, ein Vorgang, der durch den $\gamma$-Strahl begleitet wird. Die verschiedenen Substanzen, die infolge des Zerfalls der Radioatome erzeugt werden, sind unter Beifügung der Natur der in jedem Stadium ausgesandten Strahlen in Fig. 4 zeichnerisch dargestellt.

Fünf deutliche Abschnitte der Umwandlung treten bei Thor auf, sechs bei Radium und zwei bei Uran. Jede der neuen Substanzen, die als die Umwandlunsgprodukte auftreten, muß als ein Übergangselement mit sehr beschränkter Lebensdauer aufgefaßt werden. Jedes der Produkte verwandelt sich nach einem bestimmten Gesetz und in einem vollkommen bestimmten Betrag. Nach einer Zeit $x$ ist die Anzahl $N_x$ der nicht verwandelten Atome irgend einer bestimmten Art

von Materie genau durch die Gleichung $\frac{N_x}{N_0} = e^{-\lambda x}$ gegeben, wo $N$ die Anfangszahl der vorhandenen Atome und $\lambda$ die Umwandlungskonstante ist. Eine eingehende Untersuchung zeigt, daß bei der Emanation $X$ des Thors zwei und bei der Emanation $X$ des Radiums vier aufeinanderfolgende Umwandlungen erfolgen.[1]) Eine dieser Umwandlungen erwies sich in jedem Falle als eine strahlungslose Umwandlung, d. h.

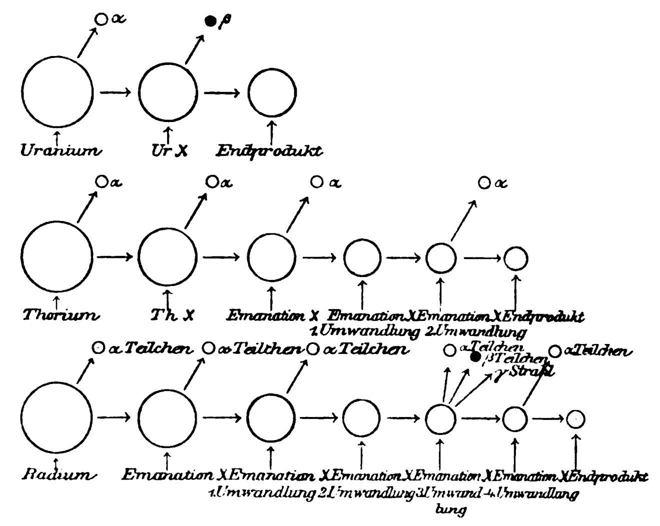


Fig. 4.

die Materie verwandelt sich ohne Ausstoßung von $\alpha$- oder $\beta$-Teilchen. Die Zeit $T$, welche verstreicht, bevor der halbe Betrag jeden Produktes verwandelt ist, die Natur der von jedem Produkt ausgesandten Strahlen und einige der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines jeden, sind aus der umstehenden Tabelle zu ersehen.

Die Umwandlung der meisten Produkte wird nur von der Emission der $\alpha$-Teilchen begleitet. Es ist bemerkenswert, daß die $\beta$- und $\gamma$-Strahlen nur bei den letzten der raschen Umwandlungen auftreten welche die drei Radioelemente durchmachen. Man sieht darnach, daß die $\beta$- und $\gamma$-Strahlen eine im Vergleich zu den $\alpha$-Strahlen untergeordnete Rolle bei der Umwandlung der Radioatome spielen. Das vierte Produkt der Emanation $X$ des Radiums zerfällt außerordentlich langsam im

1) Rutherford u. Barnes, Phil. Mag. Febr. 1904. „Radioactivity", p. 274; Curie u. Danne, C. R. 138, 748, 1904.

| Radioaktive Produkte | Zeit $T$ | Natur der Strahlen | Einige chemische und physikalische Eigenschaften |
|---|---|---|---|
| Uran | | $\alpha$ | Löslich in einem Überschuß von Ammoniumkarbonat. |
| ↓ Uran $X$ | 22 Tage | $\beta$, u. $\gamma$ | Unlöslich in einem Überschuß von Ammoniumkarbonat. |
| ↓ Endprodukt | — | — | |
| Thor | — | $\alpha$ | Unlöslich in Ammoniak. |
| ↓ Thor $X$ | 4 Tage | $\alpha$ | Löslich in Ammoniak. |
| ↓ Thor-Emanation | 1 Min. | $\alpha$ | Träges Gas von großem Molekulargewicht, kondensiert bei —120° C. |
| ↓ Emanation $X$ (erste Umwandlung | 55 Min. | Keine Strahlen | Verhält sich wie ein fester Körper; setzt sich an der Oberfläche von Körpern ab; wird in einem elektrischen Felde an der Kathode niedergeschlagen: löslich in Säuren. Wohlbestimmtes chemisches Verhalten in Lösung. |
| ↓ zweite Umwandlung | 11 Stdn. | $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ | |
| ↓ Endprodukt | — | — | |
| Radium | — | $\alpha$ | |
| ↓ Radium-Emanation | 4 Tage | $\alpha$ | Träges Gas von großem Molekulargewicht; kondensiert bei —150° C. |
| ↓ Emanation $X$ (erste Umwandlung) | 3 Min. | $\alpha$ | Verhält sich wie ein fester Körper; setzt sich an der Oberfläche von Körpern fest; wird im elektrischen Felde an der Kathode niedergeschlagen; löslich in einigen Säuren; verflüchtigt sich bei Weißgluthitze; kann in Lösung elektrolysiert werden. |
| ↓ zweite Umwandlung | 21 Min. | Keine Strahlen | |
| ↓ dritte Umwandlung | 28 Min. | $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ | |
| ↓ vierte Umwandlung | sehr groß | $\alpha$ | Löslich in Schwefelsäure. |
| ↓ Endprodukt | — | | |

Vergleich zu den anderen Produkten und es würde voraussichtlich mehrere hundert Jahre erfordern, bevor die Hälfte der Materie verwandelt wäre. Dieses langsam absterbende Produkt des Radiums wurde unabhängig von Mme Curie und von Giesel entdeckt, welche fanden, daß ein Gegenstand, der für einige Zeit der Emanation ausgesetzt worden war, nach der Entfernung seine Aktivität nicht vollkommen verlor. Es blieb stets eine geringe Restaktivität des Körpers zurück, die sich im Verlauf von 6 Monaten nicht merklich änderte. Infolge der langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit dieses Produktes dürfte sich im Radium eine gewisse Menge desselben ansammeln, bevor seine Produktionsgeschwindigkeit seiner Umwandlungsgeschwindigkeit das Gleichgewicht hält. Manches spricht dafür, daß die von Marckwald aus der Pechblende abgeschiedene und von ihm Radiotellur genannte radioaktive Substanz in Wirklichkeit dieses Zerfallprodukt des Radiums mit der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit darstellt, jedoch ist die Frage zu kompliziert, als daß ihre Diskussion in dieser Abhandlung angezeigt erschiene.

Da jedes der radioaktiven Produkte eine begrenzte Lebensdauer hat, so kann sich niemals eine größere Menge ansammeln. Die Menge eines jeden Produktes erreicht einen Maximalwert, wenn der Betrag der Neubildung gerade dem Betrag der Umwandlung gleich ist. Der relative Betrag jedes vorhandenen Produktes ist im Zustand des radioaktiven Gleichgewichts direkt proportional der ungefähren Lebensdauer dieses Produktes. Wir wollen z. B. den Fall eines Radioelementes nehmen, bei welchem $n$ Atome pro Sekunde zerfallen. $N_1$, $N_2$, $N_3 \ldots$ seien die Maximalzahlen der Atome des ersten, zweiten, dritten usw. Produktes, $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3 \ldots$ die Umwandlungskonstanten. Da das Umwandlungsgesetz gegeben ist durch: $\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}$, so folgt: $\frac{dN}{dt} = -\lambda N$. Wenn radioaktives Gleichgewicht eingetreten ist, muß die Zahl der pro Sekunde zerfallenden Atome für jedes der aufeinanderfolgenden Produkte dieselbe und gleich der Anzahl der pro Sekunde zerfallenden Atome des Mutterelements sein. Dieser Schluß gründet sich auf die Annahme, daß jedes Atom bei seinem Zerfall die Entstehung eines Atomes der nächsten Art zur Folge hat. Also:

$$n = \lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 \ldots\ldots$$

Der Wert von $\lambda$ ist in jedem Fall umgekehrt proportional dem Werte der Zeit $T$, während deren ungefähr die Hälfte jeden Produktes sich umwandelt. Das Produkt mit der langsamsten Verwandlung wird sich demnach in der größten Menge ansammeln. Im Falle des Radiums läßt sich zum

Beispiel zeigen, daß im Falle radioaktiven Gleichgewichts die Maximalzahl der vorhandenen Emanationsatome 463000mal so groß ist als die Zahl der pro Sekunde produzierten Atome. Dieses Resultat wurde durch den Versuch bestätigt. Selbst in dem Falle eines sehr aktiven Produktes wie Radium ist der im Gleichgewichtszustand von jedem Produkt vorhandene Betrag sehr klein. Die Menge der in 1 g reinen Radiumbromids vorhandenen Emanation (halbe Umwandlung in 4 Tagen) ist wahrscheinlich etwa $^1/_{100}$ mg. Im Falle des dritten Produktes der Emanation *X*, deren Materie sich in 28 Minuten zur Hälfte umwandelt, ist die vorhandene Masse wahrscheinlich nur $^1/_{200}$ von obigem, also $^1/_{20\,000}$ mg. So lange nicht große Quantitäten Radiums dem Forscher zur Verfügung stehen, erscheint es sonach nicht wahrscheinlich, daß, abgesehen von der Emanation, irgend eines der sich rasch verwandelnden Produkte des Radiums, in genügender Quantität wird gesammelt werden können, um nach direkten chemischen Methoden untersucht zu werden. Im Falle des Thors und Urans, bei denen die Umwandlung in einem millionmal kleineren Verhältnis als bei Radium vor sich geht, ist der Betrag der radioaktiven Produkte viel zu klein, um in wägbarer Menge erhalten zu werden.

Da das Radium ständig im Zerfall begriffen ist unter Ausstoßung von $\alpha$-Teilchen und Erzeugung neuer Arten von Materie, so muß eine gegebene Menge Radium im Verlaufe der Zeit als solches verschwinden und sich in inaktive Substanzen umwandeln. Man kann berechnen, daß in einem Gramm Radiumbromid ungefähr $^1/_2$ mg pro Jahr umgewandelt wird. Im Verlauf von ungefähr 1500 Jahren würde etwa die Hälfte des vorhandenen Radiums verwandelt worden sein. Wenn die ganze Erde ursprünglich aus reinem Radium bestanden hätte so würde davon nach 30000 Jahren nicht mehr Radium übrig geblieben sein als ein Milliontel, das ist etwa der heutigen Tages in einer guten Sorte Pechblende beobachtete Gehalt. Da alles dafür spricht, daß die Erdkruste sehr viel älter ist, so sind wir zu dem Schluß gezwungen, daß Radium auf irgend eine Weise beständig aus den Materialien der Erde gebildet werden muß. Sieht man sich nach einem möglichen Mutterelement des Radiums um, so bieten sich die Elemente Uran und Thor beide von selbst dar, denn beide erfüllen die notwendige Bedingung, daß ihr Atomgewicht größer ist als das des Radiums und beide werden stets in Mineralien gefunden, aus denen man das Radium gewinnt. Dazu haben diese beiden Elemente im Vergleich zum Radium eine sehr lange Lebensdauer. Da die Aktivität von Uran und Thor weniger als ein Milliontel derjenigen von Radium ist, so

würde seine Lebensdauer etwa eine Million Mal länger sein, d. h. mehr als 1500 Millionen Jahre wären notwendig bevor die Hälfte des vorhandenen Uraniums umgewandelt wäre. In mancher Hinsicht erscheint Uran als die wahrscheinlichste Muttersubstanz des Radiums; denn die Mineralien, die man im Uranerz antrifft, ergeben den größten Radiumgehalt, während Mineralien, die man im Thorerz antrifft, oft wenig Radium enthalten. Zukünftiger Arbeit bleibt es vorbehalten, eine bestimmte Antwort auf diese Frage zu geben. Wenn Radium aus dem Uran hervorginge, so wäre die Stellung des Radiums gegenüber dem Uran dieselbe wie die der Radiumemanation gegenüber dem Radium; der einzige Unterschied wäre, daß Radium eine viel längere Lebensdauer hat als seine Emanation. Nach Verlauf einiger Jahrtausende würde die in dem Mineral vorhandene Radiummenge einen konstanten Wert erreichen, indem dann die Produktion von Radium den Verlust durch Zerfall ausgleichen würde. Die in einem Mineral vorhandene Radiummenge wäre nach dieser Ansicht stets proportional der Menge des Mutterelementes.

Es ist offenbar, daß die sich rasch verwandelnden Produkte, die durch den Zerfall der Radioelemente entstehen, infolge ihrer beschränkten Lebensdauer niemals in größeren Mengen gesammelt werden können. Dagegen können wir überall, wo radioaktive Materie vorhanden ist, hoffen, die inaktiven Produkte in meßbaren Mengen in den radioaktiven Mineralien zu finden, bei denen der Vorgang des Zerfalls während geologischer Zeitalter stattgefunden hat. Nun sind die inaktiven Produkte der Radioelemente die ausgestoßenen $\alpha$-Teilchen und die Endprodukte, oder Produkte, welche das Ende der radioaktiven Umwandlung jeden Elementes bedeuten. Das Mineral Pechblende, in welchem alle Radioelemente gefunden werden, enthält sehr viele der bekannten Elemente in kleinen Quantitäten, dagegen ist die Gegenwart des seltenen Gases Helium bemerkenswert. Helium wird nur in Begleitung der radioaktiven Mineralien gefunden und seine Gegenwart in diesen war stets eine auffallende Erscheinung. Herr Soddy und der Verfasser stellten 1902 die Hypothese auf, daß sich Helium als ein Umwandlungsprodukt der Radioelemente erweisen möchte.[1]) Diese Hypothese erhielt eine starke Stütze durch Messungen der Masse der von dem Radium ausgestoßenen $\alpha$-Teilchen; denn es zeigt sich, daß diese innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler dieselbe Masse wie das Heliumatom besitzen. Diese Annahme wurde in glänzender Weise durch die

1) Phil. Mag. p. 582, 1902; pp. 453 und 579, 1903.

neuen Experimente von Ramsay und Soddy bestätigt. Sie fanden, daß in einer verschlossenen Röhre, in welcher die Radiumemanation einige Zeit aufbewahrt worden war, stets Helium erschien. Die Resultate ergeben, daß Helium von der Emanation in dem Maße erzeugt wird, in dem letztere zerfällt und verschwindet. Es bestand eine Tendenz anzunehmen, daß Helium ein Endprodukt des Zerfalls des Emanationsatoms ist, aber die bisher vorliegenden Versuche deuten eher auf den Schluß hin, daß Helium in Wirklichkeit das ausgestoßene $\alpha$-Teilchen ist. Wenn das der Fall ist, so würde Helium aus jedem der Radiumprodukte und wahrscheinlich auch aus jedem der Radioelemente hervorgehen, welche $\alpha$-Strahlen aussenden. Die experimentellen Schwierigkeiten in einer Untersuchung dieser Art sind so bedeutend, daß der Fortschritt unserer Erkenntnis notwendig ein langsamer sein muß.

Die Produktion von Helium durch die Radium-Emanation ist von größter Wichtigkeit, insofern sie den ersten wohl festgestellten Fall der Umwandlung eines Elementes in ein anderes bildet. Dieser Umwandlungsprozeß ist von sehr eigener Art, denn er geht selbsttätig vor sich und in einem Betrag, der gänzlich unabhängig von unserer Kontrolle ist. Um die Entstehung von Helium aus Radium nach streng chemischen Prinzipien zu erklären, hat man die Vermutung aufgestellt, daß letzteres nicht ein wahres Element, sondern in Wirklichkeit eine instabile Verbindung von Helium mit einem bekannten oder unbekannten Element sei, und daß diese Verbindung von selbst unter Freiwerden von Helium zerfällt. Man muß sich jedoch gegenwärtig halten, daß diese geforderte Verbindung sehr eigenartig in ihrem Verhalten ist, denn notwendig muß man annehmen, daß sie im Gegensatz zu allen anderen molekularen Verbindungen beim Zerfall geladene Teilchen mit enormer Geschwindigkeit fortschleudert und daß die im Verlauf dieser Umwandlungen freiwerdende Energie ungefähr eine Million Mal größer ist als die bei irgend einer chemischen Umwandlung freiwerdende Energie. Außerdem müßte man annehmen, daß der Prozeß, in dessen Verlauf Helium frei wird, von der Temperatur unabhängig ist, — ein Resultat, das nie zuvor bei irgend einer chemischen Reaktion beobachtet wurde. Soweit die Beobachtungen bis jetzt vorliegen, ist Radium ein wahres Element in dem Sinne, in welchem dieses Wort allgemein in der Chemie gebraucht wird. Es hat ein bestimmtes Spektrum und Atomgewicht, und ist im chemischen Verhalten dem wohlbekannten Element Baryum nahe verwandt. Nach der Umwandlungstheorie entstehen das Helium und die radioaktiven Produkte als eine Folge des Zerfalls

von Atomen und nicht von Molekülen. Der Unterschied der beiden Gesichtspunkte liegt zum großen Teil lediglich in der Nomenklatur. Das chemische Atom ist definiert als die kleinste Einheit, die in eine chemische Verbindung mit andern Substanzen eingehen kann, und die durch die Wirkung der uns zur Verfügung stehenden physikalischen und chemischen Kräfte nicht weiter geteilt werden kann. Dies ist, so viel wir wissen, im Falle des Radiums zutreffend; denn der Zerfall des Atoms findet selbsttätig statt und kann durch chemische und physikalische Mittel weder beschleunigt noch verzögert werden. Zieht man den neuartigen Charakter der beim Radium stattfindenden Umwandlungen in Rechnung, sowie die enorme Energieentwicklung, so erscheint es richtiger anzunehmen, daß das Helium als das Resultat von materiellen Umwandlungen einer ganz neuen Art entsteht, nämlich infolge des Zerfalls des chemischen Atoms und nicht des chemischen Moleküls.

Mc Gill Universität, Montreal, 8. Juli 1904.

(Aus dem Englischen übersetzt von A. Bestelmeyer.)

(Eingegangen 24. Juli 1904.)

---

# Die Emanation des Radiums, ihre Eigenschaften und Umwandlungen.[1]

Von Sir **William Ramsay**.

Um irgend einen Stoff zu charakterisieren, untersucht man seine speziellen Eigenschaften, die Wirkung der Schwerkraft auf ihn, seine Raumerfüllung, endlich seine eventuellen Zustandsänderungen. Ist die fragliche Substanz gasförmig, so verflüssigt man sie durch Abkühlung; ist sie flüssig oder fest, so verdampft man sie durch Erhitzen. Außerdem sucht man sie durch ihr Spektrum zu charakterisieren.

Die Bezeichnungen Effluvium und Emanation, die man auf die Erscheinungen der Radioaktivität anwendet, haben, wie man anerkennen muß, etwas unbestimmtes und geheimnisvolles. Ehemals schrieb man der atmosphärischen Luft Effluvia zu; man sprach auch von Emanationen der Erde, des Magnetismus oder der Sterne, Ausdrücke, die man unverstandenen Erscheinungen beilegte, welche immateriell erschienen. Die Versuche, die wir gemeinschaftlich mit Herrn Soddy und Herrn Collie durchgeführt haben, überzeugten uns, daß

1) Compt. rend. **138**, 1388, 1904.

die aus dem Radium entweichende Emanation die Eigenschaften eines wirklichen Gases, das dem Boyle-Mariotteschen Gesetze folgt, besitzt, eines der Schwere unterworfenen Körpers, den man bei sehr tiefer Temperatur kondensieren kann und der selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Dampfspannung besitzt.

Wir konnten die Menge Emanation messen, die in einer bekannten Zeit aus Radiumbromid entweicht und wir konnten die Lage ihrer hellsten Spektrallinien feststellen. Wir legen heute der Akademie das Resultat dieser ersten Versuche vor.

Gemeinsam mit Herrn Soddy stellten wir eine Lösung von 70 mg Radiumbromid in destilliertem Wasser her, welche wir in drei kleine an eine Quecksilberpumpe angeschlossene Glaskölbchen brachten. Das Radiumbromid zersetzt langsam das Wasser, so daß wir jede Woche bei Herstellung des Vakuums ungefähr 8 bis 10 $cm^3$ einer explosiblen Sauerstoff-Wasserstoffmischung erhielten, in der jedoch stets ein Überschuß von Wasserstoff vorhanden war.

Dieser Umstand harrt für uns immer noch der Erklärung; er wirft indessen eine Frage auf, die wir später zu beantworten hoffen. Eine gewisse Menge Emanation fand sich zu gleicher Zeit diesem Knallgas beigemischt. Wir haben gleich anfangs versucht ihr Volumen zu messen. Mit Hilfe eines umgekehrten Hebers führten wir das Gasgemisch in ein Eudiometer ein, an welches ein kleines vertikales Rohr mit Phosphorsäureanhydrid angeblasen war. Dieses Rohr teilte sich in zwei Zweige: der eine war durch einen Hahn geschlossen und führte zu einer Quecksilberpumpe; der andere erstreckte sich vertikal und endete in einer ausgemessenen Kapillarröhre. Zwischen dieser Meßröhre und der Röhre mit dem Phosphorsäureanhydrid befand sich ein Kölbchen, das man nach Belieben mittels flüssiger Luft abkühlen konnte.

Damit der Versuch gelingt, ist es unbedingt nötig in dem Glasapparat, dessen einzelne Teile durch Verblasen aneinandergefügt sind, die geringste Menge Stickstoff und Kohlensäure zu vermeiden. Vor der Einführung des Knallgases in das Eudiometerrohr haben wir die Apparate mit reinem Sauerstoff ausgespült und mehrere Minuten lang den elektrischen Funken zwischen den Platinelektroden spielen lassen, um allenfalls vorhandene Staubpartikelchen zu verbrennen. Um die letzten Spuren von Kohlensäure zu absorbieren, haben wir eine kleine Menge Ätzkali an das Eudiometer angeschmolzen. Dann wurde der ganze Apparat mit einem Bunsenbrenner leicht erhitzt und endlich mit Hilfe einer Quecksilberpumpe evakuiert. Nachdem alle diese Vorsichts-

maßregeln getroffen waren, ließen wir das Knallgas in das Eudiometer ein und ließen es nach Abschluß des Hahnes explodieren. Das kleine Kölbchen wurde dann mittels flüssiger Luft abgekühlt und nach Abschließen des zur Pumpe führenden Hahnes führten wir die Mischung von Wasserstoff und Emanation in das gekühlte Kölbchen ein. Die verschiedenen Rohre unseres Apparates sind kapillar, so daß das Volumen des Kölbchens bedeutend größer war als das der Röhren einschließlich der Phosphorpentoxyd-Röhre.

Die Emanation kondensierte sich hierauf in dem Kölbchen, das von da an ein Licht ausstrahlte, das gestattete, die Zeit an einer Taschenuhr abzulesen. Indem man den Hahn öffnete, der die Verbindung des Kölbchens mit der Quecksilberpumpe herstellte, entfernte man den Wasserstoff bis zu dem Zeitpunkt, wo der abgesaugte Gasstrom anfing in der Dunkelheit sichtbar zu werden. Man muß sich wohl hüten diese Evakuierung zu lange fortzusetzen, denn die mittels flüssiger Luft kondensierte Emanation besitzt noch eine merkliche Dampfspannung und es könnte bei sehr lange dauerndem Evakuieren nur sehr wenig in dem Kölbchen zurückbleiben. Wenn das Vakuum hergestellt ist, schließt man den Hahn der Pumpe und durch Heben des Reservoirs läßt man in den Apparat von unten Quecksilber eintreten, das das Phosphorsäureanhydrid passiert und die Emanation abschließt. Dann nimmt man die flüssige Luft weg, der Apparat erwärmt sich und die Emanation geht in den gasförmigen Zustand über. Man hebt das Reservoir, um die Emanation in der Kapillarröhre zu komprimieren; es ist dann leicht die Volumina bei verschiedenen Drucken zu messen. Die folgenden sind die gefundenen Zahlen:

| Länge der Röhre in mm | Volumen in $mm^3$ | Druck in mm | Volumen $\times$ Druck |
|---|---|---|---|
| 0,95 | 0,0228 | 765,8 | 17,5 |
| 1,20 | 0,0288 | 644,8 | 18,6 |
| 1,55 | 0,0372 | 518,1 | 19,3 |
| 2,30 | 0,0562 | 333,4 | 18,4 |
| 2,55 | 0,0612 | 309,2 | 18,9 |
| 6,80 | 0,163 | 182,4 | 21,6 |
| 11,90 | 0,372 | 55,3 | 20,6 |

Das Volumen bei normalem Druck berechnet sich aus dem Mittel dieser Zahlen zu 0,0254 $mm^3$.

Diesem Versuch zufolge scheint sich die Emanation wie ein gewöhnliches Gas zu verhalten.

Wir haben diesen Versuch zweimal wiederholt. Das erstemal

bemerkten wir, daß das Volumen des Gases von Tag zu Tag abnahm. Wir sahen klar, daß zu einem gegebenen Zeitpunkt die Länge des mit Emanation erfüllten Röhrenteiles bei konstantem Druck andauernd und regelmäßig abnahm, wobei das Leuchten bestehen blieb. Nach drei Wochen blieb schließlich nur noch ein Zehntel Millimeter übrig, der ebensoviel Licht ausstrahlte als im Anfang des Versuches. Zu dieser Zeit war die Gassäule nur noch ein leuchtender Punkt; wenn der Versuch einen Monat dauert, so ist alles Licht verschwunden. Indem wir das Quecksilber fallen ließen, um im Apparat ein Vakuum herzustellen, und leicht erhitzten, erhielten wir eine Menge Gas, das ungefähr das Vierfache des ursprünglichen Volumens der Emanation besaß und das Heliumspektrum gab.

Die Emanation gleicht den Gasen der Argongruppe; sie widersteht allen chemischen Agentien. Wahrscheinlich ist ihr Molekül einatomig und folglich ihr Atomgewicht das doppelte ihrer Dichte ($H = 1$). Wir kennen ihre Dichte nicht genau, aber von verschiedenen Seiten ausgeführte Versuche ergeben einen Wert in der Nähe von 80; dies entspricht einem Atomgewicht in der Nähe von 160. Da das Atomgewicht des Radiums nach den Untersuchungen von Frau Curie 225 ist, so kann man schließen, daß ein Atom Radium nicht mehr als ein Atom Emanation erzeugen kann. Um die Beziehung zwischen der Menge Radium und der Menge der von ihm ausgegebenen Emanation zu bestimmen, muß man das Volumen kennen, welches das Radium als einatomiges Gas einnehmen würde. Für 1 g Radium ist diese Zahl:

$$\frac{2 \cdot 11{,}2}{225} = 0{,}1\, l = 10^5\,\mathrm{mm}^3.$$

Wir haben gefunden, daß jedes Gramm Radium $3 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mm}^3$ Emanation in der Sekunde ergibt. Und wenn ein Atom Radium ein Atom Emanation liefert, so ist der pro Sekunde sich umwandelnde Bruchteil des Radiums $\lambda = 3 \cdot 10^{-11}$. Die in einem Jahre umgewandelte Menge ist demnach $9{,}5 \cdot 10^{-4}$, d. h., etwas weniger als der tausendste Teil seines Gewichtes. Die mittlere Lebensdauer des Radiumatomes ist folglich $\frac{1}{\lambda} = 3{,}3 \cdot 10^{10}$ sec. $= 1050$ Jahre. Ein zweiter Versuch gab uns die Zahl 1150 Jahre.

Man kann ferner aus den Messungen von Herrn und Frau Curie und denjenigen von Rutherford schließen, daß die von 1 cm$^3$ Emanation ausgesandte Wärme 3600000 mal größer ist als diejenige, die durch die Explosion eines gleichen Volumens Knallgas geliefert wird.

Gemeinsam mit Herrn Collie haben wir die Wellenlängen der Linien des Emanationspektrums gemessen. Diese sind:

| Wellenlängen | Bemerkungen |
|---|---|
| 6350 | Kaum sichtbar. |
| 6307 | Schwach, verschwindet sehr rasch. |
| 5975 | " " " " |
| 5955 | " " " " |
| 5890 | Schwach. |
| 5854 | " |
| 5805 | Stark, beständig. |
| 5725 | Ziemlich stark, beständig. |
| 5595 | Sehr stark, beständig. |
| 5580 | Schwach. |
| 5430 | " |
| 5393 | " |
| 5105 | Sehr stark beständig. |
| 4985 | " " " |
| 4966 | Schwach, verschwindet nach einiger Zeit. |
| 4690 | Schwach, verschwindet sehr rasch. |
| 4650 } 4630 } | Schwach (diese Linien wurden bei einem einzigen Versuch notiert). |

Zu gleicher Zeit fanden wir die Linien des Quecksilbers und des Wasserstoffs; wir geben sie nachstehend:

| | Gemessene Länge | Wellenlänge |
|---|---|---|
| *H* . . . . . . . . . . | 6567 | 6563 |
| *Hg* . . . . . . . . . | 5790 | 5790 |
| *Hg* . . . . . . . . . | 5768 | 5769 |
| *Hg* . . . . . . . . . | 5465 | 5461 |
| *H* . . . . . . . . . | 4865 | 4861 |
| *Hg* . . . . . . . . . | 4360 | 4359 |

Wir machen darauf aufmerksam, daß der Fehler vier Angström-Einheiten nicht übersteigt. Wir haben zweimal das Spektrum der Emanation beobachtet. Es dauert nicht sehr lange an, denn infolge von Feuchtigkeit, die sich in der Röhre findet, tritt das Spektrum des Wasserstoffs bald stärker hervor und verdeckt das Spektrum der Emanation. Wir müssen bemerken, daß große Vorsichtsmaßregeln nötig sind, um dieses Spektrum zu erhalten, daß der Versuch sehr delikat ist und daß er uns erst nach 6 Monaten vergeblicher Bemühungen gelang. Aber vom Beginn des Versuches an ist dieses Spektrum sehr

schön, seine Linien sind klar und es erinnert an das Spektrum der Gase der Argongruppe.

Die Emanation ist also ein Gas ohne chemische Aktivität; sie besitzt ein Spektrum, ähnlich denen der trägen Gase der Luft; es ist dank seinem Leuchten sichtbar und folgt wie die anderen Gase dem Boyle-Mariotteschen Gesetz. Wir wollen es Exradio nennen.

Die Darstellung von Helium mittels dieses Gases wurde nicht nur von uns beobachtet, sondern auch von Herrn Deslandres und von Hendricson. Wenn nun eine Verbindung, z. B. Silbernitrat, durch Elektrolyse Silber liefert, so sagt man, daß diese Verbindung Silber enthält. Kann man sagen, daß das Radium Emanation, d. h. Exradio-Gas enthält, und das Exradio Helium enthält? Ich glaube, nein. Im ersten Fall kann man durch Lösen des Silbers in Salpetersäure das Silbernitrat wiederherstellen, es ist dagegen nicht gelungen vom Exradio ausgehend das Radium wiederherzustellen, noch vom Helium ausgehend das Exradio. Man kann freilich einwenden, daß wir nicht alle Konstituenten des Exradio besitzen. Wäre es nicht möglich, wenn man dem Helium die Substanz hinzufügen würde, die sich an den Wänden unserer Röhren als Beschlag absetzt, daß dann eine Verbindung vor sich gehen würde, die das Exradio lieferte? Indessen, eine Konstituente darf man nicht vergessen: die Energie. Um die Wiedervereinigung der Konstituenten des Exradio zu bewirken, müßte man die enorme Energiemenge ersetzen, die das Exradio bei seiner Zersetzung verloren hat. Dazu muß man auch die Elektronen ersetzen, die während der Zersetzung entwichen sind. Wenn man feststellen könnte, daß nach dem Verluste der Elektronen, die nach J. J. Thomson und anderen die negative Elektrizität bilden, der Rückstand keine positive Elektrisierung besitzt, so könnte man behaupten, daß die Substanz nach dem Verlust der Elektronen neutral geworden sei, d. h., daß sie keinen Überschuß an positiver oder negativer Elektrizität enthalte. Wenn eine positiv-elektrische Ladung dieses Stoffes lediglich den Verlust von Elektronen anzeigt, so kann man verstehen, daß infolge der Umwandlung die neuen Stoffe eine kleinere Menge Elektronen enthalten, die aber noch hinreicht, sie als elektrisch neutral erscheinen zu lassen.

Obwohl die angeführten Analogien mit der gewöhnlichen Chemie nicht hinreichen, um diese neuen Erscheinungen vollkommen zu erklären, so können sie uns doch zur Präzisierung unserer Ideen dienen. Es ist möglich das Chlor aus dem Ammoniumchlorid zu entfernen. In diesem Fall sollte man die Gruppe $NH_4$ erhalten; aber diese Gruppe ist wenig stabil, selbst in Legierung mit dem Quecksilber.

Sie zersetzt sich sogleich in Ammoniak und Wasserstoff. Um die Verbindung $NH_4Cl$ wiederherzustellen, muß man einen viel längeren Weg einschlagen. Man muß zuerst das Chlor mit dem Wasserstoff verbinden, dann die Chlorwasserstoffsäure mit dem Ammoniak reagieren lassen. Wir können diese Umwandlungen ausführen, aber bisher können wir keine ähnlichen Verwandlungen mit dem Radium und seinen Zersetzungsprodukten anstellen.

Ich glaube indessen, daß wir diese Bemühungen nicht aufgeben dürfen, ohne den Versuch zu machen die Elektronen, die aus dem Exradio nach anderen Körpern entweichen, eintreten zu lassen. Die Versuche, die wir bisher in dieser Richtung anstellten, haben uns keine Resultate ergeben; ich wage nicht zu behaupten, daß sie gelingen werden: aber die Schwierigkeit dieser Versuche wird noch vermehrt durch die geringe Quantität transformierten Stoffes. Immerhin bin ich der Ansicht, daß wir diesem Wege folgen müssen, um irgend welche Resultate in dieser schwierigen Frage zu erhalten.

Auf keinen Fall dürfen wir das von Moissan in seinem Lehrbuch der Chemie angeführte Zitat vergessen, jenen alten, von Lavoisier herrührenden Satz: „Wenn wir mit dem Namen von Elementen oder von Grundstoffen der Körper den Begriff der letzten Grenze, zu der die Analyse vordringt, verbinden, so sind für uns alle Körper Elemente, die wir noch durch kein Mittel zerlegen konnten, nicht als ob wir behaupten könnten, daß diese Körper, die wir als einfach betrachten, nicht selbst aus zwei oder selbst aus einer größeren Zahl von Grundstoffen beständen, aber nachdem sich diese Grundstoffe niemals trennen, oder vielmehr, weil wir kein Mittel haben sie zu trennen, so verhalten sie sich in unsern Augen nach Art einfacher Körper und wir müssen sie erst von dem Moment an als Verbindungen betrachten, wo Versuch und Beobachtung uns den Beweis hierfür erbracht haben."

(Aus dem Französischen übersetzt von A. Bestelmeyer.)

---

# Zur Kenntnis der Atomenergie, eine Beziehung zwischen kinetischer Theorie und Radioaktivität.

Von Emil Bose.

Der Begriff des Atoms ist vor etwa 100 Jahren in die exakten Naturwissenschaften eingeführt worden durch Dalton, der ihn zur

Veranschaulichung der von ihm entdeckten Gesetze der konstanten und multipeln Proportionen gebrauchte. Seither hat der Atombegriff ganz besonders in der Chemie eine ungemein vielseitige Verwendung gefunden, da sich an ihn der Begriff des Moleküles direkt angliedert, ohne welchen die moderne Chemie auch trotz des heißen Bemühens der eingefleischten Energetiker noch nicht denkbar ist. Während aber die Kenntnisse von den Molekülen sich immer mehr erweiterten, vervollständigten und spezieller gestalteten, war der Begriff des Atoms, abgesehen von der mehr äußeren Eigenschaft der Valenz, bisher mit seiner Definition eigentlich erschöpft, speziellere Kenntnisse von ihm waren wenigstens für die Chemie nicht erforderlich, denn die Hauptstärke des Atombegriffes lag gerade in seiner absoluten Invarianz, die die Möglichkeit irgendwelcher anderer interessanter Eigenschaften auszuschließen schien. Ein Atom war eben nichts weiter, als ein absolut unveränderliches, speziell natürlich nicht weiter teilbares Masseteilchen. Es erschien unter diesen Umständen ausgeschlossen, daß man von irgendwelchen besonderen Eigenschaften des Atomes auf chemischem Wege viel würde erfahren können. Vom chemischen Standpunkte über die Frage nach einem inneren Energievorrate der Atome zu diskutieren, mußte als überflüssig erscheinen, da ja ein solcher Energieinhalt wegen der absoluten Unveränderlichkeit der Atome unzugänglich und damit praktisch wertlos sein mußte. Die Physik brachte nun in der Spektralanalyse uns die Kenntnis von Vorgängen, die zweifellos an Atome gebunden sein mußten, durch die Entdeckung der Linienspektra. Hier handelte es sich allem Anscheine nach um einen Vorgang, der an das Atom geknüpft zu sein schien, und der unter Beachtung des Energiegesetzes derart gedeutet werden mußte, daß man annahm, die Atome seien bei genügend hoher Temperatur befähigt, Wärme umzusetzen in Strahlung von gewissen, dem betreffenden Atome eigenen Perioden. Über den Mechanismus dieser Energieumwandlung ist damit natürlich noch durchaus nichts ausgesagt; alle rein energetischen Überlegungen haben ja die zweifellosen Vorzüge und Nachteile der gänzlichen Unanschaulichkeit.

Während annähernd eines Jahrhunderts der Verwendung des Atombegriffes hat derselbe den Charakter der absoluten Invarianz gewahrt. Jetzt aber muß man mit einem Male mit der Annahme rechnen, daß diese Invarianz keine absolute ist, daß vielmehr ein Atom Umwandlungen auszuführen vermag, bei welchen seine Integrität nicht mehr gewahrt bleibt. Die Erscheinungen der Radioaktivität machen es wahrscheinlich, daß die Atome verhältnismäßig ungeheuer große Energie-

quantitäten in sich beherbergen, welche in einzelnen Fällen unter mehr oder weniger eingreifender Umwandlung des Atomes frei werden können. Es ist beim plötzlichen Auftreten eines neuen Gesichtspunktes, zumal wenn derselbe von solch ungeheurer Tragweite ist, daß bisher sichere Fundamente der Wissenschaft unter seinem Einflusse zu wanken beginnen, klar, daß man sich im Reiche des schon früher bekannten umsieht, um Anknüpfungspunkte zu gewinnen, um schon bekanntes mit dem neuen in Beziehung zu setzen und es dadurch vielleicht dem Verständnisse näher zu bringen. Eine solche Möglichkeit liegt nun, wie ich jetzt zu zeigen gedenke, in diesem speziellen Falle vor, insofern man schon seit langer Zeit eine Aussage über den jetzt erst aktuell gewordenen Begriff der Atomenergie hätte machen können. Daß dies nicht geschehen ist, ist lediglich dem Umstande zuzuschreiben, daß man wegen der angenommenen absoluten Invarianz des Atombegriffes es für überflüssig halten mußte, über einen möglichen inneren Energievorrat der Atome, der doch unzugänglich sein mußte, zu spekulieren. Jetzt, wo die Frage nach der Atomenergie Interesse gewonnen hat, steht nichts im Wege, diese mögliche Aussage über die Atomenergie zu machen.

Es handelt sich um eine Folgerung aus der kinetischen Gastheorie, die ich jetzt kurz behandeln möchte. Wir knüpfen an die Beziehung aus der kinetischen Theorie an, welche von dem Zusammenhange der beiden spezifischen Wärmen eines Gases handelt. Diese Beziehung liefert bekanntlich für den Fall einatomiger Gase die einfache Folgerung, daß $\gamma_p/\gamma_v = 1{,}666\ldots$ sein muss. Ich muß auf die Bedeutung der Formel etwas näher eingehen. Man leitet sie ab in der Weise, daß man die Energiebeträge betrachtet, welche beim Erwärmen eines Gases einmal bei konstant gehaltenem Druck, ein andermal unter konstant erhaltenem Volum verbraucht werden. Diese beiden Gesamtbeträge unterscheiden sich gerade durch die Ausdehnungsarbeit, welche das Gas bei der Erwärmung unter konstantem Druck zu leisten hat. Der Restbetrag setzt sich noch aus zwei Teilen zusammen, von denen der eine zur Vermehrung der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung, der andere zur Vermehrung der inneren Energie des Moleküles verbraucht wird. Solange mehratomige Moleküle angenommen werden, muß bei den mit steigender Temperatur immer heftigeren Zusammenstößen auch die innere Energie des Moleküles einen Zuwachs erfahren, der in vermehrter Intensität der intramolekularen Bewegungen und eventuell vermehrter potentieller Energie der Molekel zum Ausdruck kommt. Sollte der Zuwachs der inneren Energie einer Molekel bei steigender Temperatur Null sein, so mußte man annehmen, daß eben nur ein Atom im Mole-

kül vorhanden war. Unter dieser Annahme ergab sich dann für solche spezielle, d. h. einatomige Gase ein eindeutiger Zahlwert des Verhältnisses $\gamma_p/\gamma_v$, nämlich 1,666.... Als man nun suchte, ob es Gase gibt, bei denen diese Bedingung erfüllt ist, das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen also grade jenen Zahlwert hat, fand man dies in der Tat bestätigt beim Quecksilberdampf, welcher auch nach seiner Dampfdichte als einatomig angesprochen werden mußte. Als später die Edelgase Argon, Helium usw. ebenfalls den Wert von 1,66 für das Verhältnis der spezifischen Wärmen ergaben, sprach man sie daraufhin als einatomig an und ihre vorzügliche Einordnung in das periodische System der chemischen Elemente unter der Annahme der Einatomigkeit bewies die Berechtigung dieser Folgerung.

Jetzt kann man die für einatomige Gase geltende Formel zu einer weiteren Folgerung benutzen, welche bisher noch nicht gezogen wurde. Der Wert 1,666 für einatomige Gase beweist nach der Ableitung der Formel, daß der Zuwachs der intramolekularen Energie der Molekel bei einer Temperatursteigerung Null sein muß. Da aber hier Atom und Molekül identisch werden, wir betrachten ja einatomige Moleküle, so folgt, daß sämtliche bei der Erwärmung eines einatomigen Gases verbrauchte Energie nur zur Vermehrung der fortschreitenden Energie des Atomes dient, daß aber nichts von dieser Energie in das Atom hineingelangt. Dies gestattet einen Schluß auf die Atomenergie, der zwar über ihren Zahlwert nicht bestimmtes aussagt, aber die Abhängigkeit dieses Zahlwertes von der Temperatur regelt. Wir können diese Folgerung folgendermaßen aussprechen: Die innere Energie des Atoms eines einatomigen Gases kann durch Temperatursteigerung keinerlei Vermehrung erfahren, sie muß eine Konstante sein.

Diese Folgerung konnte schon vor langen Jahren gezogen werden, hatte damals nur keinerlei Interesse, weil man nichts von irgendwelchen Manifestationen der Atomenergie wissen konnte, solche sogar für unmöglich halten mußte. Jetzt aber hat diese Folgerung wohl in der Tat Interesse, denn wir können sie nunmehr an der Erfahrung zu prüfen versuchen. Der typischste und reinste Fall ist hier derjenige der Radiumemanation, die nach Ramsay und Soddys[1]) Versuchen wohl zweifelsohne ein radioaktives einatomiges Gas darstellt. Diese Emanation zerfällt bekanntlich im Laufe der Zeit, wobei ihre spezifischen Wirkungen zerstört werden. Dieser unter dem Einflusse der Atomenergie sich vollziehende Zerfall erweist sich aber nun tatsächlich völlig unabhängig von der Temperatur. Die zeitliche Abklingungskonstante

1) Physik. Zeitschr. 5, 349, 1904.

der Wirksamkeit der Emanation, die das Maß für die Geschwindigkeit des Zerfalles abgibt, ist genau dieselbe bei $-180^0$ wie bei $+450^0$.[1])

Hier haben wir also eine einfache Folgerung der kinetischen Theorie, die sich an einem völlig neuen Erscheinungskomplex hier zum erstenmale zu erproben Gelegenheit hat. Wie man sieht, geschieht das mit Erfolg und der Verfasser hofft, daß die schon totgesagte kinetische Theorie doch noch Leben in sich birgt. Wir können aber unsere Folgerung in durchaus plausibler Weise noch etwas erweitern. Denken wir uns das einatomige Gas sich zu einem zweiatomigen polymerisieren. Ist das ein Grund, weshalb wir nunmehr zugeführte Energie in die Atome hineinbringen können, während es vorher nicht möglich war? Nein! Lassen wir das Gas sich verflüssigen. Ist das ein Grund dafür, daß sich mit einem Male das Atom gänzlich anders verhalten soll? Nein! Lassen wir das Atom in irgend einen Molekülverband eintreten. Wird darum alles anders werden im Atom? Es ist nicht einzusehen, weshalb. Demnach werden wir auch von anderen Atomen als solchen von nur einatomigen Gasen unsere Aussage machen dürfen, daß die Atomenergie keinen Temperaturkoeffizienten besitzen darf. In der Tat bleibt auch die Wirkung eines Radiumpräparates bei verschiedenen Temperaturen dieselbe. Die Änderungen, welche man hier bei langem Erhitzen auf hohe Temperaturen beobachtet hat, rühren davon her, daß das Präparat seiner Emanation beraubt wird, es gewinnt den normalen Emanationsgehalt erst nach Monaten wieder. Hier läge Gelegenheit zu interessanten Untersuchungen vor. Man beraube ein Radiumpräparat seines Emanationsgehaltes durch Erhitzen auf genügend hohe Temperatur, bringe es dann nacheinander schnell auf verschiedene Temperaturen und bestimme seine Wirksamkeit. Man hätte alsdann die reine Wirkung einer Radiumverbindung — also die Wirkung der Atomenergie von im Molekülverbande befindlichen Atomen. Die Fragestellung läßt sich noch in mannigfaltiger Weise variieren.

Es erübrigt noch, mit einigen Worten die vorher erwähnten Strahlungserscheinungen zu streifen. Denken wir uns das Atom einmal unter einem Bilde, wie es etwa Thomson[2]) oder Nagaoka[3]) letzthin entworfen haben, so muß die Energie der inneratomischen Bewegungen, denen bei höherer Temperatur die Spektrallinien entsprechen, auch bei tiefen Temperaturen schon in derselben Intensität vorhanden sein, nur treten sie nicht in Erscheinung, weil der Energieinhalt des Atoms nicht im

1) Physik. Zeitschr. 5, 346, 1904.
2) Phil. Soc. Cambridge 16. Mai 1904.
3) Phil. Mag. [6], 7, 445—455, 1904; Physik. Zeitschr. 5, 517, 1904.

Austausch mit der Umgebung steht. Die innere Atomenergie ist gewissermaßen durch eine adienergische, d. h., für Energie undurchlässige (in Analogie zu adiatherm) Wand von der Außenwelt abgeschieden. Mit steigender Temperatur, würde man etwa annehmen können, tritt das Atom immer mehr in Energieaustausch mit der Umgebung und dabei fände, ohne daß der Energieinhalt des Atoms eine Änderung zu erfahren brauchte, eine Energietransformation statt, indem Wärme im Innern des Atoms in Strahlungsenergie von bestimmter Periode übergeführt würde. Ich sehe hier ganz von der Frage ab, ob den gewöhnlichen Atomen oder den Ionen die Emission von Spektrallinien zukommt oder nicht, sondern begnüge mich mit der Annahme, daß sich das Ion von dem ungeladenen Atom möglicherweise nur wenig unterscheidet, soweit es den Energieinhalt des Atoms betrifft. Es könnten dann ebensogut für das Ion die eben angestellten Betrachtungen gelten und es läge in diesem Falle die Möglichkeit vor, daß erst der Übergang des gewöhnlichen Atoms in ein Ion den bisher unmöglichen Energieaustausch zwischen Atom und Außenwelt herbeiführte. Darüber irgendwelche eingehendere Betrachtungen anzustellen, erscheint mir verfrüht, es lag mir nur daran, auf einige in die Augen fallende Möglichkeiten im Anschluß an meine vorangehenden Ausführungen hinzuweisen.

So bescheiden der vorliegende Beitrag zur Kenntnis der Atomenergie ist, und so wenig er auch bedeutet, dürfte er vielleicht doch nicht gänzlich des Interesses entbehren, da er zwischen ganz entlegenen Gebieten wie Radioaktivität und kinetische Theorie eine Beziehung aufdeckt.

(Eingegangen 16. Juli 1904.)

---

## Berichte.

# Die gasförmigen Eigenschaften der Emanation radioaktiver Substanzen.

Von **F. Himstedt.**

### Literatur.

R. B. Owens, Phil. Mag. **48**, 377, 1899.
E. Dorn, Verh. d. Naturf. Ges. Halle, Juni 1900.
E. Rutherford, Phil. Mag. **49**, 1, 161, 1900; Phys. Zeitschr. **1**, 347, 1900; **2**, 429, 1901.

E. Rutherford und S. G. Grier, Phil. Mag. **4**, 315, 1902.
E. Rutherford und H. T. Brooks, Phil. Mag. **4**, 1, 1902; Chem. News, 1902.
E. Rutherford und F. Soddy, Phil. Mag. **4**, 370, 569, 1902; **5**, 441, 445, 561, 576, 1903.
E. Rutherford und S. J. Allen, Phil. Mag. **4**, 704, 1902.
E. Rutherford und H. T. Barnes, Phil. Mag. **7**, 202, 1904.
J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **2**, 560, 590, 1901.
P. Curie und A. Debierne, Compt. rend. **133**, 276, 931, 1901.
P. Curie und J. Danne, Compt. rend. **136**, 1314, 1903.
P. Curie, Compt. rend. **136**, 223, 1903.
P. Curie und J. Dewar, Compt. rend. **138**, 190, 1904; Chem. News **89**, 85, 1904.
A. Sella und A. Pochettino, Rend. R. Accad. dei Lincei **11**, 527, 1902.
J. J. Thomson, Phil. Mag. **4**, 352, 1902; Nat. **18**, p. 90, March 1903.
F. Himstedt, Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. B. März 1903; Oktob. 1903. Phys. Zeitschr. **5**, 210, 1904.
F. Himstedt und G. Meyer, Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg i. B. 1904.
F. Giesel, Ber. Chem. Ges. **36**, 342, 1903.
E. Goldstein, Verh. d. D. Physik. Ges. **5**, 392, 1903.
W. Ramsay und F. Soddy, Proc. Roy. Soc. **72**, 204, 1903.
A. Debierne, Rev. gén. des scienc. 1904, p. 66.

Als Rutherford die Leitfähigkeit der Luft zwischen zwei parallelen horizontalen Metallplatten, von denen die untere mit einer Schicht von $ThO_2$ bedeckt war, bestimmte, konnte er eine schon früher von Owens gemachte Beobachtung bestätigen, daß die Leitfähigkeit bedeutend herabgesetzt wurde, sobald zufällige Luftströmungen den frei im Zimmer aufgestellten Apparat trafen. Konstante Werte für die Leitfähigkeit konnten nur erhalten werden, wenn der Apparat in eine, jeden Luftzug abhaltende Hülle eingeschlossen wurde. Die Versuche, die Ursache dieser Störungen aufzuklären, führten ihn zur Auffindung der „Emanation" des aktiven Thors. Rutherford gelang es, die folgenden Tatsachen festzustellen: Wird Luft über $ThO_2$ (oder andere Thorverbindungen) geleitet, so erlangt dieselbe dadurch die Eigenschaft sowohl + als — elektrisierte Körper zu entladen. Die Luft behält diese Fähigkeit auch nach dem Durchblasen durch einen Wattepfropfen, sowie nach dem Durchleiten durch Säuren oder Alkalien oder ein Rohr mit rotglühendem Kupfer. Die Luft verliert die Fähigkeit, elektrisierte Körper zu entladen, in regelmäßiger Weise mit der Zeit — sie sinkt in einer Minute auf die Hälfte — und dieser Abfall ist unabhängig davon, ob die Luft während dieser Zeit der Wirkung eines elektrischen Feldes ausgesetzt ist oder nicht. Rutherford schließt aus diesen Beobachtungen, daß es sich bei seinen Versuchen nicht um einfache Ionenbildung, verursacht durch das Vorbeistreichen der Luft an dem

*$ThO_2$* handeln kann, denn diese Ionen könnten nicht durch dicht gepackte Watte hindurch, noch viel weniger ohne verbraucht zu werden, durch ein elektrisches Feld hindurchgehen. Rutherford nimmt deshalb an, daß $ThO_2$ fortgesetzt radioaktive Partikelchen aussendet, eine „Emanation", die von der Luft mitgeführt wird, und daß diese Emanation Strahlen aussendet, welche imstande sind, die Luft leitend zu machen und welche, wie Rutherford weiter festgestellt hat, auch auf die photographische Platte, resp. den Leuchtschirm zu wirken vermögen.

Dorn hat dann gezeigt, daß auch *Ra* eine „Emanation" mit gleichen Eigenschaften aussendet, die sich aber von der Thor-Emanation sehr wesentlich unterscheidet durch das weit langsamere Abklingen der Wirksamkeit — *Ra*-Emanation nimmt in vier Tagen, Thor-Emanation in einer Minute auf die Hälfte ab.

Debierne hat gezeigt, daß Aktinium ebenfalls eine Emanation aussendet, die in wenigen Sekunden auf die Hälfte abnimmt.

Beim Uranium und Polonium hat bisher eine Emanation nicht nachgewiesen werden können. Möglichenfalls ist auch hier eine solche vorhanden, aber von so kurzer Lebensdauer, daß sie dadurch sich der Beobachtung entzogen hat.

Elster und Geitel haben gezeigt, daß die atmosphärische Luft stets eine gewisse Leitfähigkeit besitzt, und haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Möglichkeit einen — geladenen Körper in atmosphärischer Luft in ähnlicher Weise aktivieren zu können, wie mit Hilfe der Emanation, darauf hinweist, in der Luft das Vorhandensein von Emanation anzunehmen und darauf ihre Leitfähigkeit zurückzuführen.

Dieselben Forscher haben gezeigt, daß Kellerluft und aus dem Erdboden angesaugte Luft einen größeren Gehalt an Emanation besitzt als freie Luft.

Sella und Pochettino, J. J. Thomson und F. Himstedt haben gefunden, daß Luft beim Durchblasen durch Leitungswasser eine erhöhte Leitfähigkeit erhält.

J. J. Thomson hat gezeigt, daß die beim Durchleiten durch Wasser aktivierte Luft sich so verhält, als sei ihr ein radioaktives Gas beigemischt. Dieses radioaktive Gas wird nicht zerstört beim Leiten durch Schwefelsäure oder Kalilauge oder über glühendes Platin oder durch ein elektrisches Feld. Es kann durch poröse Wände diffundieren und auf einem negativ geladenen Körper Aktivität erzeugen, wird aber beim Durchleiten durch flüssige Luft in dieser zurückgehalten. J. J. Thomson hat Wasser verschiedener Provenienz untersucht, in mehreren Proben das radioaktive Gas gefunden, in anderen nicht. F. Himstedt hat die gleichen Eigenschaften bei der aus Wasser- und Ölquellen stammen-

den Emanation nachweisen können, hat außerdem aber aus Absorptionsversuchen den Schluß gezogen, daß jede Flüssigkeit hinsichtlich ihres Emanationsgehaltes sich mit darüber befindlichen Gasen ins Gleichgewicht zu setzen bestrebt ist. Hieraus erklärt sich die von ihm festgestellte Tatsache, daß in offenstehendem oder fließendem Wasser nicht mehr Emanation zu finden ist als in der darüber befindlichen Luft. Aus dem Umstande, daß alle Quellen Emanation enthalten und die Thermalquellen in besonders hohem Maße, schließt er, daß radioaktive Substanzen in der Erde weit verbreitet sich finden müssen.

Die von Rutherford aufgestellte Emanationshypothese hat sich in zahlreichen Arbeiten dieses Physikers, die er zum teil in Gemeinschaft mit anderen Forschern ausgeführt hat, als vorzügliche Arbeitshypothese bewährt, und man wird behaupten dürfen, daß sie auch verschiedene Versuche von Curie und Debierne, welche sich der Hypothese gegenüber, wenigstens im Anfang, ablehnend verhalten haben, in durchaus ungezwungener Weise zu erklären vermag, und daß sie mit hingeführt hat zu den überraschenden Beobachtungen von Ramsay und Soddy über die Entstehung von Helium aus der Emanation. Die Beobachtungen, welche dafür sprechen, daß man es in der Emanation mit einem gasförmigen Körper zu tun hat, sind hauptsächlich die folgenden.

Die Emanation vermag durch poröse Körper wie Papier, ganz dünne Aluminiumfolie, die sicher Poren enthält, hindurch zu diffundieren, wird aber durch Glas von minimalster Dicke zurückgehalten. Die Emanation diffundiert in Luft hinein wie ein Gas. Rutherford und Miß Brooks finden für den Diffusionskoeffizienten 0,08, P. Curie und J. Danne den Wert 0,1. Die Letztgenannten haben von zwei Gefäßen, die miteinander in Verbindung standen und mit Emanation gefüllt waren, das eine auf 10° C, das andere auf 350° C gebracht und festgestellt, daß sich dann die Emanation zwischen den beiden Gefäßen ebenso verteilte, wie es ein Gas getan haben würde. F. Himstedt hat ähnliche Versuche sowohl mit *Ra*- wie mit Wasser-Emanation angestellt. Von den Gefäßen befand sich das eine auf Zimmertemperatur, das zweite tauchte in flüssige Luft. Die Emanation ließ sich durch Vertauschen der Temperaturen wiederholt aus dem wärmeren in das auf —190° abgekühlte hinüberdestillieren.

Wie aus einem Gasgemische sich das leichter kondensierbare niederschlägt, sobald seine Kondensationstemperatur erreicht ist, so schlägt sich die *Ra*-Emanation, mit welchem Gase sie auch gemischt sein mag, bei ca. —150° C, die Thor-Emanation bei ca. —120° C, die aus dem Quellwasser entnommene bei ca. —150° C nieder.

Jede Flüssigkeit besitzt, wie für ein Gas, so auch für die Emanation einen bestimmten Absorptionskoeffizienten. Bringt man eine mit Gas gesättigte Flüssigkeit in einen Raum, der dieses Gas nicht enthält, oder eine gasfreie Flüssigkeit in einen mit Gas erfüllten Raum, so gibt die Flüssigkeit im ersten Falle so lange Gas ab, nimmt im zweiten Falle so lange Gas auf, bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist, und genau so verlaufen die Versuche mit Emanation.

P. Curie und A. Debierne haben ganz ähnliche Versuche schon früher angestellt, sie damals aber ohne Annahme einer Emanation zu erklären versucht. Sie haben z. B. festgestellt, daß, wenn von zwei Glasflaschen, die durch ein U-Rohr verbunden waren, die eine etwas Radiumchloridlösung enthielt, während auf dem Boden der zweiten sich pulverisiertes Zinksulfid (Sidotblende) befand, die letztere hell zu leuchten begann, obgleich keine Strahlen von dem Radiumchlorid nach der Sidotblende gelangen konnten. Es war eben die Emanation durch das U-Rohr aus der einen Flasche in die andere hinüber diffundiert.

Goldstein hat entsprechende Versuche mit der Emanation des Gieselschen Emanationskörpers angestellt. Er hat auch versucht, das Spektrum der Emanation aufzufinden, jedoch mit dem gleichen negativen Erfolge wie bei den Emanationen des Thors und Radiums vor ihm Rutherford sowie Ramsay und Soddy und neuerdings, wie es scheint, auch Curies.

Aus dem Umstande, daß bei diesen Versuchen bisher keine neuen Spektrallinien der Emanation haben gefunden werden können, darf aber nicht geschlossen werden, daß die Emanation nicht als Gas vorhanden sein könnte. Es braucht nur daran erinnert zu werden, daß, wenn sich in einer Spektralröhre ein Gasgemisch, z. B. Wasserstoff und Helium befindet, das letztere erst dann sichtbar wird, wenn seine Menge mehr als 10 Proz. beträgt. Bei welchem Prozentgehalt an Emanation aber die Spektrallinien dieser sichtbar werden, darüber wissen wir bislang nichts, und ebensowenig sind wir bisher imstande, die Mengen von Emanation in cbcm zu messen, die wir bei einem bestimmten Versuche eingeschlossen haben. Man braucht in der Beziehung wohl nur daran zu erinnern, wie es erst dann gelungen ist, das Spektrum des *Ra* zu beobachten, als man über genügend große Substanzmengen verfügte.

Eine sehr wesentliche Stütze, um nicht zu sagen einen direkten Beweis für die Rutherfordsche Hypothese von der gasförmigen Natur der Emanation haben die Beobachtungen von Ramsay und Soddy geliefert. Die genannten Forscher haben die Gase, welche sie beim Auflösen von 20 resp. 30 mgr Gieselschen $Ra\,Br_2$ in Wasser enthielten,

von Wasserstoff und Sauerstoff nach bekannten Methoden getrennt und in ein Vakuumrohr geleitet. Dasselbe zeigte nach ihren Angaben das Spektrum von $CO_2$, nachdem aber ein Teil des Rohres in flüssige Luft gesteckt war, traten die charakteristischen Linien des *He* deutlich hervor. Hieraus läßt sich zunächst nur schließen, daß das Radiumpräparat *He* enthalten hat. Erwägt man, daß die Ursubstanz, aus dem das Präparat hergestellt ist, *He* enthält, so läßt sich der Einwand nicht von der Hand weisen, daß möglichenfalls in dem Präparate etwas „verschlepptes“ *He* sich befunden habe. Aber die genannten Forscher haben dann weiter den Maximalbetrag von Emanation, der aus 50 mgr $RaBr_2$ zu gewinnen war, mit Sauerstoff in ein in flüssiger Luft gekühltes Rohr, in dem sich die Emanation kondensieren mußte, hinübergeleitet, haben den Sauerstoff weggepumpt und das Rohr abgeschmolzen. Es war keine *He*-Linie zu sehen, aber nach vier Tagen und noch deutlicher nach fünf Tagen konnten die gelbe, die grüne, zwei blaue und eine violette Linie festgestellt werden. Die Verfasser schließen hieraus, und wie mir scheint, mit vollem Recht, daß die Emanation sich umgewandelt hat in *He*. Will man allerdings ganz skeptisch sein, so wird man auch jetzt noch einwenden können: Da bei den ersten Versuchen aus der $RaBr_2$-Lösung *He* herausgekommen ist, so kann dies auch jetzt noch der Fall gewesen sein und das *He*-Spektrum ist bei dem letzten Versuche anfangs nur deshalb nicht hervorgetreten, weil der diesmal besonders große Betrag von Emanation die Leitung des Stromes der Hauptsache nach übernommen hat, und erst als nach fünf Tagen die Emanation zum teil verschwunden war, etwa okkludiert oder in Verbindung gegangen mit der Glaswand, hat das Spektrum des von Anfang an vorhandenen *He* hervortreten können. Aber selbst wenn man diesen Einwand erheben wollte, müßte man doch dem Versuche volle Beweiskraft für die gasförmige Beschaffenheit der Emanation zusprechen.

Curie und Dewar haben die beträchtliche Menge von ca. 0,42 gr $RaBr_2$ in ein Quarzrohr gefüllt, das unter Zwischenschaltung von in flüssige Luft tauchenden U-Röhren mit einer *Hg*-Pumpe verbunden war und längere Zeit evakuiert wurde. Das Radiumpräparat wurde, um nach Möglichkeit alle Gase und alle Emanation auszutreiben, längere Zeit auf Rotglut erhitzt, und nachdem mit der Pumpe wieder ein möglichst hohes Vakuum hergestellt war, wurde das Quarzrohr mit dem Radium abgeschmolzen. In den abgesaugten Gasen konnte kein *He* nachgewiesen werden und zwar wohl um deswillen nicht, weil die übrigen Gase prozentisch zu sehr überwogen. Das abgeschmolzene Quarzrohr zeigte alle Linien des *He*. Curie und Dewar machen

darauf aufmerksam, daß die Frage, ob vom Radium fortgesetzt *He* produziert wird, erst dann sich wird entscheiden lassen, wenn nach längerer Zeit sich feststellen läßt, daß der Betrag von *He* im Quarzrohre zugenommen hat.

F. Himstedt und G. Meyer haben 50 mgr Gieselsches $RaBr_2$ in einem Glasrohre an die Kahlbaumsche *Hg*-Pumpe gesetzt und mehrere Stunden aufs äußerste evakuiert. Darauf wurde durch einen über das Radium geleiteten Wasserstoffstrom die Emanation vier Tage lang in ein Geißlersches Rohr geleitet, das sich in flüssiger Luft befand und dessen beide Elektroden miteinander verbunden und an — 4000 Volt gelegt waren. Das Entladungsrohr wurde vom Radium abgeschmolzen und während es noch in flüssiger Luft blieb, soweit als möglich evakuiert und zugeschmolzen. Aus der flüssigen Luft genommen, zeigte dasselbe das primäre und sekundäre Wasserstoffspektrum und besonders im blauen Teile ziemlich helle *CO*-Banden, von *He* war keine Spur zu entdecken. Das Rohr enthielt eine große Menge Emanation, denn es leuchtete sehr stark. Nach acht Wochen, als das Leuchten bedeutend abgenommen hatte, wurde mit Hilfe eines Rowlandschen Konkavgitters eine photographische Aufnahme des Rohres gemacht, zu welchem Zwecke das Rohr 29 Stunden lang mit ziemlich starkem Induktionsstrome getrieben wurde. Auch auf der Photographie war keine *He*-Linie aufzufinden. Das Rohr war am 12. Dezember abgeschmolzen, Ende Februar ergab die Beobachtung zum erstenmale den Eindruck, als ob die $D_3$-Linie angedeutet sei, in der ersten Aprilwoche war sie sicher zu konstatieren und seit Mitte Mai sind die roten, gelben, grünen und blauen *He*-Linien sichtbar. Die ersten drei heben sich als scharfe Linien von dem dunkleren Untergrunde ab, die blauen und violetten Linien treten weniger hervor, weil an dieser Stelle, wie erwähnt, das Rohr ziemlich hellen Untergrund hat.

Die Versuche von Ramsay und Soddy, sowie die von Curie und Dewar zeigen deutlich, daß in dem Radium *He* enthalten ist und durch Auflösen in Wasser oder Erhitzen ausgetrieben werden kann. Absolut undenkbar wäre es also nicht, daß auch in den Versuchen von F. Himstedt und G. Meyer nur solches *He* zur Wahrnehmung gelangt wäre, welches durch den über das Radium geleiteten *H*-Strom mitgeführt wurde. Doch wird man zugeben müssen, daß die Anordnung sowohl, wie der Verlauf des Versuches die von Ramsay und Soddy ausgesprochene Vermutung, daß die Emanation sich in *He* verwandelt, in höchstem Grade wahrscheinlich erscheinen lassen.

Damit würde aber einer der schwerwiegendsten Einwände gegen

den materiellen Charakter der Emanation, daß sie nämlich spurlos mit der Zeit verschwinde, behoben sein. Es bleibt natürlich noch immer die Aufgabe zu lösen, die Emanation sozusagen kubikzentimeterweise herzustellen und ihr Spektrum aufzufinden. Die Eigenschaften der Emanation nach allen Richtungen hin eingehend zu studieren, darf um so mehr als die vornehmste Aufgabe der Forschung auf diesem Gebiete bezeichnet werden, als es nicht aussichtslos erscheint, alle Erscheinungen der Radioaktivität in letzter Instanz auf die Emanation zurückzuführen.

Daß die Erscheinung der induzierten Aktivität nur da auftreten kann, wo Emanation vorhanden ist, haben Rutherford und Brooks früher gezeigt, und in dieser Beziehung als besonders wichtig darf wohl die Arbeit von Rutherford und Barnes bezeichnet werden, in welcher nachgewiesen wird, daß die Wärmeproduktion des Radiums an die Emanation gebunden ist.

Entfernt man aus einem Radiumpräparate nach Möglichkeit alle Emanation, so verliert es die Fähigkeit, Wärme zu produzieren und erlangt diese nur in dem Maße wieder, wie neue Emanation in ihm entsteht. Umgekehrt besitzt die vom *Ra* getrennte Emanation die Fähigkeit, Wärme zu erzeugen und verliert sie in dem Maße, wie sie überhaupt aufhört, radioaktive Erscheinungen zu zeigen. Es liegt die Vermutung nahe, daß der Prozeß der Wärmeproduktion und der Umwandlungsprozeß der Emanation in *He* in engerem Zusammenhange miteinander stehen.

Während die bisher erwähnten Beobachtungen in guter Übereinstimmung sich befinden mit der Rutherfordschen Emanationshypothese, läßt sich eine andere Tatsache, welche von Curie und Debierne beobachtet worden ist, nur schwer damit in Einklang bringen.

Bringt man *Ra* in ein möglichst hohes Vakuum, so gibt es keine resp. nur verschwindend wenig Emanation ab. Die Richtigkeit der Beobachtung vorausgesetzt, würde das heißen, daß die Emanation nur bei Vorhandensein eines Gases entstehen kann, während andererseits festgestellt ist, daß es für den Betrag der erzeugten Emanation gleichgültig ist, in welchem Gase sich der radioaktive Körper befindet. Es ist das zweifellos ein Punkt, der zunächst der weiteren Aufklärung durch neue Versuche bedarf.

Das Gleiche gilt von einer anderen Beobachtung Curies, nach welcher die Emanation in vollkommen geschlossenen Gefäßen ihre Aktivität stets mit derselben Geschwindigkeit verliert, gleichgültig ob die Temperatur —$180^0$ C oder + $450^0$ C beträgt. Wenn Curie hieraus den

Schluß zieht, daß es sich mithin nicht um einen chemischen Prozeß handeln könne, da die Geschwindigkeit aller bekannten chemischen Prozesse abhängig sei von der Temperatur, so darf vielleicht darauf aufmerksam gemacht werden, daß es sich bei allen diesen um Molekül-Prozesse handelt, während wir hier es möglichenfalls mit einem bisher unbekannten, mit einem Atomprozesse zu tun haben.

Freiburg i/B., Juni 1904.

(Eingegangen 9. Juni 1904.)

# Elektrizitätszerstreuung und Radioaktivität.

Von **H. Geitel.**

## Literatur.

1. H. Ebert, Terr. Magnetism **6**, 101, 1901.
2. Matteucci, Ann. de Chimie et de Physique **28**, 390, 1850.
3. Warburg, Pogg. Ann. **145**, 578, 1872.
4. Nahrwoldt, Wied. Ann. **31**, 448, 1887.
5. F. Exner, Wien. Ber. **93**, 222, 1886.
6. Linß, Meteor. Zeitschrift **4**, 355, 1887.
7. Über die Ursache der negativen Erdladung vgl. J. Elster u. H. Geitel, Terr. Magnetism **4**, 211, 1899; H. Geitel, Über die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Ersch. der atm. El., Braunschweig. 1901, S. 14; G. C. Simpson, Phil. Mag. **6**, 589, 1903; H. Ebert, Phys. Zeitschr. **5**, 135, 1904 und Meteor. Zeitschrift **21**, 201, 1904.
8. J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **1**, 11, 1899 und Terr. Magn. **4**, 213, 1899.
9. H. Geitel, Phys. Zeitschr. **2**, 116, 1900.
10. C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **193**, 289, 1899.
11. C. T. R. Wilson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 32, 1900; Proc. Roy. Soc. **68**, 151, 1901.
12. J. Patterson, Phil. Mag. (6) **6**, 235, 1903.
13. H. Geitel, l. c. und J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **2**, 590, 1901.
14. J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **2**, 560, 1901.
15. J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **2**, 590, 1901 und H. Geitel, ibid. **3**, 76, 1901.
16. Ebert und Ewers, Phys. Zeitschr. **4**, 162, 1902; Rutherford und Allen, Phil. Mag. (6) **4**, 704, 1902; J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **4**, 97, 1902; 522, 1903; W. Saake, Phys. Zeitschr. **4**, 626, 1903.
17. Sella und Pochettino, Rend. Acc. dei Lincei **2**, Ser. 5, 527, 1902; J. J. Thomson, Phil. Mag. **4**, 322, 1902; Himstedt, Ber. der Naturf.-Ges., Freiburg i. B. **13**, 101, 1903; **14**, 181, 1903; Adams, Phil.

Mag. **4**, 503, 1903; Bumstead and Wheeler, Am. Journal of Science **17**, 98, 1904.
18. J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **4**, 522, 1903.
19. J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **5**, 11, 1904, 5, 321, 1904. Bumstead and Wheeler, l. c. und Bumstead, Am. Journal of Science **18**, 1, 1904.
20. Vgl. J. Strutt, Phil. Mag. (6) **5**, 680, 1903. Mc Lennan und E. F. Burton, Phil. Mag. (6) **5**, 699, 1903; Cooke, Phil. Mag. (6) **6**, 403, 1903. A. Righi, Memorie della Acc. di Bologna **1**, Ser. 6, 149, 1904.
21. S. Curie, Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. S. 116, 1903.
22. J. Elster und H. Geitel, Wien. Ber. **3**, Abt. IIa, 952, 1902.
23. Vgl. E. Rutherford, Radioactivity 1904, S. 380.
24. J. Elster und Geitel, Phys. Zeitschr. **3**, 305, 1902.
25. Mc Lennan und E. F. Burton, l. c., ferner E. F. Burton, Phys. Zeitschr. **5**, 444, 1904.
26. Vgl. die Mitteilung von E. Rutherford, Nature **67**, 511, 1903.

Gegenüber der Fülle neuer und überraschender Tatsachen, die seit der Entdeckung der Radioaktivität aus diesem frisch erschlossenen Boden in rascher Folge ans Licht treten, drängt sich die Frage auf, ob nicht etwa schon vorher Erscheinungen bekannt gewesen sind, die erst auf Grund jener neuesten Erfahrungen richtig verstanden werden können.

Wie es etwa im Zeitalter der geographischen Entdeckungen geschehen mochte, daß ein Seefahrer außerhalb seines Kurses Umrisse von neuem Lande in weiter Ferne erblickte, ohne zu ahnen, daß sie ein unbekanntes Festland verkündigten, so konnten auch schon vor dem Jahre 1896 dem Physiker Tatsachen entgegengetreten sein, in denen das Gebiet der Radioaktivität noch unerkannt in seinen Gesichtskreis hineinragte.

Es gibt in der Tat eine Erscheinung dieser Art, ein viel bearbeitetes Problem, nämlich das der Elektrizitätszerstreuung in der Luft, das schon seit Coulombs Zeiten die Aufmerksamkeit der Physiker erregt hat und durch die widerspruchsvolle Weise, in der es von den einzelnen Forschern aufgefaßt wurde, längst den Verdacht hätte erwecken können, daß es mittels der bisher bekannten Regeln des Verlaufs elektrischer Vorgänge sich wohl nicht ohne Rest würde auflösen lassen.

Aber erst die Arbeiten der letzten Jahrzehnte des verflossenen Jahrhunderts, die uns mit der Elektrizitätsbewegung in Gasen bekannt machten, waren imstande, diesem Verdachte eine sichere Grundlage zu geben und zwar geschah dies einige Jahre später, als schon auf einem

anderen Wege, nämlich in Anschluß an die Untersuchung der Kathoden- und Röntgenstrahlen, die Entdeckung der Radioaktivität erfolgt war. Die Auffindung der strahlenden Elemente, der erste große Erfolg auf dem neuen Forschungsgebiete, ließ die Meinung aufkommen, als wäre die Radioaktivität eine vereinzelte, nur an gewissen seltenen Mineralien und aus ihnen hergestellten Präparaten wahrnehmbare Eigenschaft; erst die Anknüpfung an das alte Problem der Elektrizitätszerstreuung hat ihre universale Verbreitung hervortreten lassen. Es soll im folgenden der Gang dieser Entwicklung bis auf die neueste Zeit dargestellt werden.

Schon Coulomb erkannte, daß der Elektrizitätsverlust eines isolierten, der Luft ausgesetzten geladenen Körpers nur z. T. auf den Abfluß über die unvollkommen isolierenden Stützen zurückzuführen ist, wie sich leicht durch Vermehrung der Stützenzahl nachweisen ließ, die keineswegs eine proportional vergrößerte Abnahme des Potentialniveaus bedingte. Er fand ferner, daß der Spannungsverlust in der Zeiteinheit dem Potential des Versuchskörpers proportional, dies letztere also durch eine Exponentialfunktion der Zeit darstellbar war. Es ist dies das Coulombsche Zerstreuungsgesetz, das allerdings, wie später erkannt wurde, nur für einen unbegrenzten Luftraum in Strenge gilt.[1]) In dem Worte „Zerstreuung" der Elektrizität spiegelt sich die nächstliegende, bis vor kurzem üblich gewesene Vorstellung wieder, die man sich von dem Verschwinden der Ladung des Versuchskörpers machte: durch Vermittelung der Luftmoleküle selbst oder von schwebenden Staubteilchen, die mit der elektrisierten Oberfläche in leitende Berührung kämen und dann in der Richtung der elektrischen Kraft fortgestoßen würden, sänke die Menge der auf ihr verbreiteten freien Elektrizität asymptotisch bis auf Null herab. Übereinstimmend mit Coulomb gab die Mehrzahl seiner Nachfolger auf diesem Gebiete eine erhebliche Zunahme der Elektrizitätszerstreuung mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalte der Luft an. Neuere Untersuchungen haben dagegen erwiesen, daß eine Beimengung von Wasserdampf das Leitungsvermögen der Luft nur wenig und vielmehr im entgegengesetzten Sinne beeinflußt, es bleibt daher nichts übrig, als die Annahme, daß bei jenen früheren Versuchen das hygroskopische Verhalten der Isolatoren nicht genügend beachtet und durch Kontrollversuche in Rechnung gezogen worden ist. Das Vorurteil, daß feuchte Luft schlechter isoliere als trockene, ist indessen noch weit verbreitet und dürfte nicht leicht auszurotten sein.

Sehr wertvolle neue Erfahrungen, die aber, wie es häufig zu geschehen pflegt, zunächst unbeachtet blieben, da sie mehr verwirrend

als fördernd zu wirken schienen, brachten die mühevollen und sorgfältigen Arbeiten von Matteucci.[2]) Er fand, wie man es jetzt nennt, den „Sättigungsstrom“ für die Zerstreuung der Elektrizität in der Luft und anderen Gasen, d. h. die Tatsache, daß in kleinen geschlossenen Räumen der Elektrizitätsverlust in der Zeiteinheit von der Höhe des Potentials des Versuchskörpers unabhängig wird. Nach Matteucci entweichen von der geladenen Oberfläche in gleichen Zeiten gleiche Elektrizitätsmengen, die freie Spannung des Versuchskörpers wird eine lineare Funktion der Zeit. Die Gültigkeit dieses Gesetzes, dessen Gegensatz zu der allgemeinen anerkannten Coulombschen Exponentialformel er nachdrücklich hervorhebt, schien ihm allerdings an die Abwesenheit von Wasserdampf in dem untersuchten Gase gebunden zu sein; auch bei ihm machte sich hierin der Mangel einer Methode fühlbar, die Fehler der Isolation zu eliminieren.

Da Matteucci mit der Coulombschen Drehwage arbeitete, die hohe Spannungen erfordert, so mußte es ihm entgehen, daß bei niedrigen Potentialen — vor Erreichung des Sättigungsstromes — jener lineare Abfall des Potentials in der Zeit nicht mehr besteht.

Auch der Einfluß benachbarter elektrischer Körper auf die Zerstreuung wurde untersucht und dabei das merkwürdige Resultat gefunden, daß sie durch genäherte gleichnamige Ladungen beschleunigt, durch ungleichnamige verzögert wird.

Alle diese richtigen, damals nicht oder nur schwer verständlichen Beobachtungen sind unbeachtet geblieben und waren in Vergessenheit geraten, bis dieselben Tatsachen erst vor einigen Jahren im Zusammenhange mit der Theorie von der Ionenleitung der Luft wieder aufgefunden wurden.

In der Tat brachte die nächste Folgezeit nur neue Widersprüche. So fand Warburg[3]), der die Zerstreuung in sehr kleinen Luftmengen untersuchte, ihren Betrag viel geringer als seine Vorgänger und von der Anwesenheit von Wasserdampf unabhängig. Versuche von Nahrwoldt[4]) schienen zu zeigen, daß staubfreie Gase überhaupt nicht imstande wären, elektrische Ladungen anzunehmen. Daher lag es nahe, solche Gase als absolute Nichtleiter der Elektrizität zu betrachten und die Zerstreuung allein den in der Luft schwebenden Staubteilchen zuzuschreiben. Diese Auffassung, die noch in manchen Lehrbüchern vertreten wird, war wenig geeignet, zu neuen Versuchen anzuregen, da sie Resultate von allgemeiner physikalischer Bedeutung von vornherein ausschloß; mit einer trivialen Erklärung war die Frage nach dem Wesen der Elektrizitätszerstreuung auf dem Stillstandspunkte angelangt.

So kam es, daß sie von Seite der reinen Physik überhaupt nicht wieder in Fluß gebracht wurde, es bedurfte dazu einer Anregung durch ein meteorologisches Problem, das bei der Erforschung der atmosphärischen Elektrizität sich allmählich herausgebildet hatte.

Bekanntlich besteht jederzeit zwischen dem Erdkörper und einem beliebigen Punkte der Atmosphäre eine Potentialdifferenz. Solange keine Niederschläge fallen, ist im allgemeinen die Erdoberfläche mit freier negativer Elektrizität bedeckt, das Potential wächst in der Richtung der Normalen. Das so bestimmte „Potentialgefälle der atmosphärischen Elektrizität“ hat eine tägliche und eine jährliche Periode, ist aber im Mittel für jeden Ort der Erde, solange dessen Umgebung sich nicht ändert, konstant. F. Exner[5]), der durch Konstruktion zweckmäßiger Meßinstrumente, durch neue theoretische Betrachtungen sowie durch eigene Messungen unsere Kenntnis von diesen Dingen und das Interesse daran sehr gefördert hat, nahm in Anschluß an Erman und Peltier an, daß der Erdkörper von Anfang an eine eigentümliche negative Ladung hätte, eine Voraussetzung, aus der sich ohne weiteres das Vorhandensein des elektrischen Feldes oberhalb der Erdoberfläche ergibt. Die Veränderlichkeit dieses Feldes faßte er, wohl unter dem Einflusse jener alten Überlieferung von der elektrischen Leitfähigkeit feuchter Gase stehend, als eine Folge der Änderungen des Wassergehaltes der Luft auf. Der Wasserdampf sollte beim Entweichen von der Erdoberfläche freie negative Elektrizität mit sich nehmen und in die Atmosphäre entführen. Die Flächendichte der Ladung des Erdbodens mußte hierdurch abnehmen und mit ihr das Potentialgefälle in der Richtung der Normalen, bis nach eingetretener Kondensation des Wasserdampfes, die aus ihm gebildeten Niederschläge dieselbe freie Elektrizität dem Erdboden wieder zuführten, die ihm während des Verdampfungsprozesses entzogen war. Tatsächlich ergaben die Beobachtungen, daß sich das luftelektrische Potentialgefälle im Mittel aus sehr vielen Einzelresultaten ziemlich befriedigend als Funktion des Wassergehaltes der Luft durch eine auf Grund des angedeuteten Gedankenganges entwickelte Formel darstellen ließ.

Später hat sich allerdings die Unzulässigkeit der Annahme einer Konvektion freier Elektrizität durch den Wasserdampf herausgestellt, doch wird der Grundgedanke des Kreislaufes elektrischer Ladungen von der Erde in die Atmosphäre und zurück auch heute noch festgehalten.

Während Exner durch Bevorzugung des einen Bestandteiles der Luft, des Wasserdampfes, als eines Trägers der Elektrizität nicht frei

von einer gewissen Willkür blieb, hielt Linß[6]) sich allein an bekannte Tatsachen und erfaßte das eigentliche Problem allgemeiner. Erwiesen war die Existenz negativer Elektrizität am Erdboden, erwiesen aber auch die Eigenschaft der Luft, bei Berührung mit elektrisierten Leitern diese allmählich zu entladen. Wie die Entladung erfolgte, ob durch Vermittlung von Wasserdampf, Staubteilchen oder der Luft selbst, war zunächst von untergeordneter Bedeutung. Es galt, die Größe dieses Elektrizitätsflusses vom Erdboden in die Atmosphäre hinein festzustellen, und zwar experimentell durch Messung des Betrages der Elektrizitätszerstreuung in der freien Luft.

Das Ergebnis solcher Beobachtungen, die Linß selbst zwei Jahre hindurch ausführte, war, daß ein im Freien isoliert aufgestellter, geladener Leiter in einer Minute etwa 1 Prozent der auf ihm verteilten Elektrizität verlor. Hielte man also, durch Anschluß an ein konstantes Potentialniveau, die elektrische Dichtigkeit auf ihm konstant, so würde er in 100 Minuten eine Elektrizitätsmenge an die Luft abgeben, die seiner Anfangsladung gleich wäre. Nun ist aber, wie bemerkt, erfahrungsmäßig die Dichtigkeit der Elektrizität der Erdoberfläche im Mittel unveränderlich, man kommt also zu der unerwarteten Folgerung, daß schon nach einer Stunde 40 Minuten die anfangs vorhandene elektrische Ladung des Erdbodens vollständig in die Luft übergegangen und daher aus einer noch unbekannten Quelle ersetzt sein müsse. Hieraus erhellt die Bedeutung der Elektrizitätszerstreuung, oder, wie wir sagen wollen, der Leitfähigkeit der Atmosphäre für die luftelektrischen Vorgänge, indem sie unausgesetzt tätig ist, die Potentialdifferenz zwischen der Erde und ihrer Gashülle auszugleichen. Sie liefert dadurch gleichzeitig ein Maß jener elektromotorischen Kraft, die ihr gegenüber diese Potentialdifferenz im Mittel aufrecht erhält.[7])

So war es eine Notwendigkeit geworden, die Messungen der Elektrizitätszerstreuung in der freien Atmosphäre wieder aufzunehmen und vor allem festzustellen, ob sie wirklich den von Linß angegebenen hohen Betrag erreichte. Die einzige, aber sehr ernste Schwierigkeit, die solche Beobachtungen bieten, liegt in den Fehlern der Isolation. Nur indem man diese wirklich ausschließt, nicht etwa nur verkleinert, lassen sich verläßliche Resultate gewinnen. Es gelingt dies dadurch, daß man einen in zwei Teile *A* und *B* zerlegbaren Versuchskörper verwendet, an deren einem, etwa *B*, die isolierende Stütze befestigt ist, während ihn zugleich eine zur Erde abgeleitete Metallhülle gegen das von *A* ausgehende elektrische Feld schützt. Bestimmt man zunächst die Zerstreuung für die Summe der Teile *A* und *B* und dann aufs

neue für *B* allein, so läßt sich, wenn die Kapazitäten in beiden Fällen bekannt sind, durch eine einfache Rechnung der Verlust, den *B* erleidet und der den Abfluß durch die Stütze einschließt, finden und durch Subtraktion von dem Gesamtbetrage auch der von *A*, der allein durch Vermittlung der Luft erfolgt. Dies Prinzip ist bei dem gebräuchlichen Zerstreuungsapparate[8]) benutzt; durch Wahl eines vorzüglichen Isolationsmaterials, des Bernsteins, und durch Einschließen des Körpers *B* in das Gehäuse des als Meßinstrument dienenden Elektroskops erreicht man, daß jene Korrektion in den meisten Fällen vernachlässigt werden darf.

Beobachtungen, nach dieser Methode angestellt, brachten zunächst eine volle Bestätigung des von Linß erhaltenen Resultates.

Zugleich aber stellten sich Eigentümlichkeiten in der Einwirkung meteorologischer Faktoren auf die Zerstreuung heraus, die den älteren Anschauungen sowohl über den Einfluß der Feuchtigkeit wie des Staubes direkt widersprachen. Je trockner die Luft, desto größer war im allgemeinen die Zerstreuung, bei Gegenwart von Staub oder Rauch und im Nebel erreichte sie ihr Minimum. Besonders die letzte Erscheinung trat mit der größten Deutlichkeit hervor und erregte die Vermutung, daß die Zerstreuung der Elektrizität auf einer wirklichen Leitung durch die Luft, d. h., entsprechend der inzwischen zur Geltung gekommenen Theorie der Elektrizitätsbewegung in Gasen auf einer durch Ionen vermittelten beruhe. Sehr leicht ließ sich nämlich dasselbe Verhalten an künstlich — etwa durch Becquerelstrahlen oder durch eine Flamme — ionisierter Luft hervorrufen. In einem Glasbehälter, der am Boden etwas Wasser und darüber ein schwach radioaktives Präparat aus Pechblende enthielt, konnte durch ein Ansatzrohr die Luft nach Belieben mittels eines Gummigebläses komprimiert oder durch Öffnen eines Hahnes entspannt werden. Zwei isoliert eingeführte Elektroden standen im Innern einander gegenüber, die eine mittels einer Akkumulatorenbatterie auf konstantem Potentiale gehalten, die andere mit einem Quadrantelektrometer verbunden. Nach Aufhebung der Erdleitung des Elektrometers setzte sich dessen Nadel in Bewegung, indem ein Strom zwischen den Elektroden durch die ionisierte Luft des Gefäßes entstand. War diese schwach komprimiert und wurde sie plötzlich auf normalen Druck gebracht, so daß Nebelbildung eintrat, so hielt die Elektrometernadel in ihrem Gange inne, um sofort weiter zu wandern, sobald der Nebel von selbst sich gesenkt hatte oder durch Kompression zum Verschwinden gebracht wurde. Auch ohne künstlich herbeigeführte Ionen-

bildung gelang derselbe Versuch, nur in nicht so auffälliger Weise; die in dem Glasgefäß eingeschlossene natürliche Luft verhielt sich demnach in dieser Beziehung einerseits ebenso wie zuvor die künstlich ionisierte, andrerseits — nach den Erfahrungen über den Rückgang der Zerstreuung in Nebel — wie die der freien Atmosphäre. Bekanntlich führt man diese Verminderung der Leitfähigkeit von Gasen durch die Gegenwart von Staub und Nebelteilchen auf eine Belastung der Ionen durch ponderable Massen, an denen sie adsorbiert werden, zurück.

Nachdem so die Ionenleitung der gewöhnlichen Luft wahrscheinlich gemacht war, gelang es leicht, sie auf andere Weise zu bestätigen. So lassen sich im Innern von frei aufgestellten isolierten Körpern aus Drahtnetz, die man auf positivem oder negativem Potentiale hält, Lufträume herstellen, die eine der beiden Ionenarten, nämlich die zu der Ladung der Hülle ungleichnamige, im Überschuß enthalten und daher die Erscheinung der polar verschiedenen Zerstreuung zeigen. Indem man die Entfernung des Drahtnetzkörpers von den nächsten Leitern sehr groß wählt, überzeugt man sich, daß nicht etwa wandernde Staubteilchen von diesen aus in das Innere gelangt und an dem Zustandekommen der Erscheinung beteiligt sein können.

Die Wiederauffindung des Sättigungsstromes in geschlossenen Räumen (dessen Wirkung wie oben bemerkt schon Matteucci beobachtet hatte) sowie der Nachweis einer Abnahme der Zerstreuung bei Gegenwart selbst sehr schwacher, von dem des Versuchskörpers unabhängiger elektrischer Felder, die einen Teil der Ionen in ihre Kraftlinien ziehen (Methode der Querströme), lieferten schließlich den strengen Beweis für die Selbstionisierung der Luft.[9])

Merkwürdigerweise hat noch ein zweites Problem der atmosphärischen Elektrizität auf anderem Wege nahezu gleichzeitig zu demselben Schlusse geführt, nämlich die Frage nach dem Ursprunge der elektrischen Ladung der Niederschläge. Ionisierte feuchte Luft bildet, selbst wenn sie staubfrei ist, bei Expansion Nebel, indem die Ionen als Ansatzkerne bei der Kondensation des Wasserdampfes wirken. Dabei ist das Zeichen der Ionenladung insofern von wesentlicher Bedeutung, als die Kondensation an den negativen schon bei niedrigeren Graden der Übersättigung als an den positiven eintritt. Demnach wird Nebel, der in einem ionisierten Gase bei allmählicher Entspannung entsteht, anfangs an negativen und später an positiven Ionen sich abscheiden; denkt man sich nun die Nebeltröpfchen durch ihr eigenes Gewicht herabfallend, so wird eine räumliche Trennung der Ionen, also das Auftreten freier Elektrizitätsmengen entgegengesetzten Zeichens die Folge sein. Man erkennt die

Bedeutung dieses Vorganges — wenn er in der Natur sich so abspielt — für die Erklärung der Eigenelektrizität der atmosphärischen Niederschläge; die Grundvoraussetzung ist der Ionengehalt der Luft. C. T. R. Wilson[10]), der das verschiedene Verhalten der beiden Ionenarten bei der Kondensation des Wasserdampfes an künstlich durch Röntgenstrahlen ionisierter Luft feststellte, fand, daß bei denselben kritischen Graden der Expansion, die bei Gegenwart von Röntgenstrahlen eine plötzliche Nebelbildung zuerst an den negativen und dann an den positiven Ionen auslösten, auch in gewöhnlicher Luft eine geringe Zahl von Nebeltröpfchen auftrat und vermutete daher, daß diese normaler Weise stets von selbst Ionen erzeugte. Hierdurch veranlaßt, untersuchte er die Elektrizitätszerstreuung in kleinen begrenzten Luftmengen und fand ebenfalls die Unabhängigkeit des Ladungsverlustes von der Höhe der Spannung, d. h. den Sättigungsstrom, das Kennzeichen der Ionenleitung.[11])

Die Elektrizitätszerstreuung war also von zwei verschiedenen Seiten aus als ein besonderer Fall der Leitung in Gasen erkannt. Der Name der Erscheinung erinnert zwar noch an die alte Vorstellung, nach der neuen findet indessen keine Abgabe freier Elektrizität nach außen hin statt, sondern ein Heranströmen der entgegengesetzt geladenen Ionen gegen die Oberfläche des elektrischen Körpers.

Woher stammt nun diese natürliche, anscheinend spontane Ionisierung der Luft und, wie man hinzufügen kann, der Gase überhaupt? Ist sie etwa eine Grundeigenschaft des gasförmigen Zustandes? Nach der kinetischen Auffassung von der Natur der Gase könnte man an Abspaltung von Ionen beim Zusammentreffen der Gasmoleküle denken: hiernach müßte die Ionisierung mit der Temperatur zunehmen. So einleuchtend dieser Gedanke in anbetracht der hohen Leitfähigkeit der Gase oberhalb der Rotglut ist, so wenig läßt er sich bis jetzt auf andere Weise begründen. Vielmehr geht aus Versuchen von J. Patterson[12]) hervor, daß die Leitfähigkeit der Luft bis gegen 450° C konstant bleibt, um von dieser Temperatur an sprungweise zu wachsen, indem nun Ionen von den Wänden des Gefäßes abgegeben werden. Offenbar liegt bei jener Temperatur der Beginn der glühelektrischen Ionisierung der Luft, die demnach mit der natürlichen in keinem Zusammenhange zu stehen scheint. Dagegen ist die letztere in vielen Fällen sicher eine Folge radioaktiver Prozesse, sei es, daß diese in den einschließenden Wänden oder in einer der Luft beigemengten aktiven Emanation ihren Sitz haben. Ob es erlaubt ist, diese Erfahrung zu verallgemeinern und die Elektrizitätszerstreuung in Gasen allein als eine Äußerung einer überall verbreiteten Radio-

aktivität aufzufassen, darüber läßt sich, wie die folgenden Ausführungen dartun werden, noch kein völlig sicheres Urteil aussprechen, obgleich der Gang der Entwicklung auf dieses Ziel gerichtet zu sein scheint.

Der Verdacht, daß bei der Elektrizitätszerstreuung eine verborgene Becquerelstrahlung im Spiele sei, lag bei der Seltenheit der radioaktiven Stoffe anfangs fern, es war nur eine Analogie zwischen dem Verhalten der natürlichen Luft und der durch radioaktive Körper ionisierten, die zu weiterer Verfolgung einlud.

Sie bestand in der Neigung abgeschlossener Luftmengen, ihr Leitungsvermögen ganz allmählich bis zu einem Grenzwerte zu steigern[13]), gerade als ob ein schwach emanierender Stoff zugegen wäre, der auf den Wänden des Raumes induzierte Aktivität erregte. Der Effekt war nicht konstant, er schien von der Natur der Körper, die in dem Raume eingeschlossen waren und der der Wände abzuhängen; durchschnittlich fand sich nach 3—4 Tagen eine Steigerung des Ionengehalts auf etwa das doppelte des Anfangswertes. Es war unmöglich, diesen Grenzwert durch äußere Eingriffe früher herbeizuführen, sei es durch Filtrieren der Luft durch Baumwolle oder Einleiten elektrischer Ausströmungen, durch welche beiden Behandlungen der anfängliche Staubgehalt, dessen langsames Verschwinden vielleicht die Ursache der Erscheinung hätte sein können, sofort entfernt werden mußte. Auch das abwechselnde Übersättigen der Luft mit Wasserdampf, Entspannen und Trocknen über Phosphorsäureanhydrid erwies sich als wirkungslos. Gerade so indifferent gegen derartige Veränderungen würde sich emanationshaltige Luft verhalten haben.

Eine weitere, im Zusammenhange hiermit gefundene Tatsache, die zunächst nichts als eine Folge dieser spontanen Zunahme der Ionisierung in abgeschlossenen Räumen zu sein schien, war die hohe Leitfähigkeit der Luft in Kellern und Höhlen.[14]) Der Unterschied gegen die normale war so beträchtlich, daß sich der Gedanke an eine besondere hier wirksame Quelle der Ionenbildung mit Macht aufdrängte. Die bekannten ionenbildenden Vorgänge, wie hohe Temperaturen, ultraviolettes Licht, elektrische Entladungen, chemische Veränderungen von genügend schnellem Verlaufe waren innerhalb dieser Luftmassen ausgeschlossen. Dagegen machte die Annahme einer radioaktiven Emanation, die von den Wänden der Räume ausging, die abnorme Eigenschaft der Höhlenluft sofort verständlich. Traf dieser Gedanke aber das Richtige, so lag es sehr nahe, auch die Leitfähigkeit der freien atmosphärischen Luft auf eine Radioaktivität des Erdbodens zurückzuführen. Aus diesen Überlegungen entsprang die Idee des Versuches[15]), einen Gehalt an

Emanation in der Luft vermittels der durch sie induzierten Aktivität nachzuweisen.

Die Ausführung beruhte auf der von Rutherford gemachten Entdeckung, nach welcher negativ geladene Körper bei Berührung mit emanationshaltiger Luft besonders kräftige induzierte Aktivität annehmen, die mittels der bekannten Eigenschaften, der Ionisierung der Luft, Schwärzung der photographischen Platte und Erregung von Phosphoreszenz an geeigneten Substanzen erkannt werden kann. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung soll hier nicht eingegangen werden, es genüge der Hinweis auf die Tatsache, daß beliebige auf ein negatives Potential von einigen Hundert Volt geladene Körper in 1—2 Stunden sowohl in der freien atmosphärischen Luft wie insbesondere in der von Höhlen solche induzierte Aktivität in beträchtlicher Intensität erwarben. Hierdurch war die Anwesenheit von Emanation in der Luft sicher nachgewiesen.

Überall, wo man nach ihr in der Atmosphäre gesucht hat, ist sie seitdem gefunden worden[16]), besonders reich daran erweist sich solche Luft, die aus dem Erdboden angesaugt ist. Auch das Wasser der Quellen führt dieselbe Emanation mit sich, da sie von Wasser und anderen Lösungsmitteln aufgenommen wird.[17])

Die Erdrinde selbst enthält, wie weitere Untersuchungen ergeben haben, in manchen ihrer häufigsten Bestandteile, besonders den tonhaltigen Verwitterungsprodukten von Gesteinen äußerst geringe Spuren von primär radioaktiven Stoffen, welche die Quelle jener Emanation bilden.[18]) In vielen Fällen ist das Radium wahrscheinlich das wirksame Prinzip, aber auch für eine weite Verbreitung des Thoriums und seiner Emanation lassen sich Belege geltend machen.

Sehr merkwürdig, wenn auch für unseren Gegenstand noch von nebensächlicher Bedeutung ist die Tatsache, daß solche Substanzen, die aus großen Tiefen stammen, vornehmlich die von heißen Quellen abgelagerten Sedimente, in der Regel eine vergleichsweise recht bedeutende Aktivität zeigen. Ob außer dem Radium und Thorium noch andere unbekannte Stoffe dabei beteiligt sind, muß eine genaue Bestimmung der Zeitkonstanten der von jenen Substanzen entwickelten Emanation und der durch sie induzierten Aktivität lehren.[19])

Nun ist die Ionisierung der Luft, an einem empfindlichen Zerstreuungselektroskope beobachtet, als Reagens auf radioaktive Stoffe das denkbar feinste, das selbst die spektrale Reaktion des Natriums weit übertrifft. Daher ist bei der Allgegenwart derartiger Substanzen von vornherein zu erwarten, daß absolut isolierende Luft oder ein anderes

Gas dieser Eigenschaft, selbst wenn es physikalisch möglich sein sollte, praktisch nicht herstellbar sein wird. Das Material des einschließenden Gefäßes entstammt ja dem Erdkörper und kann von dort einen Gehalt radioaktiven Stoffes mitgebracht haben, es ist umgeben von Körpern desselben Ursprunges und von der Atmosphäre, die nachweislich Emanation enthält. Daß die Luft und andere Gase die Erscheinung der Elektrizitätszerstreuung zeigen müssen, ist daher von selbst einleuchtend, zweifelhaft dagegen die schon oben berührte, allerdings sehr wichtige Frage, ob der beobachtete Effekt vollständig auf die Ionisierung durch radioaktive Einflüsse zurückführbar ist.

Beiträge zu ihrer Lösung verdanken wir den englischen Physikern der Cambridger Schule, sie zeigen in übereinstimmender Weise, daß solche Einwirkungen einer fast überall verbreiteten Strahlung durch den Versuch wirklich nachweisbar sind. Schwieriger ist es, die Herkunft dieser Radioaktivität in jedem Falle festzustellen; ein Bild von der Verwickeltheit der Verhältnisse wird man eben dadurch erhalten, daß man die Quellen voneinander zu trennen sucht, aus denen sie stammen kann.

Eine gewisse Aktivität birgt jede Luftprobe, wo auch immer sie entnommen sein mag, schon infolge ihres Emanationsgehaltes in sich.

Man kann sie relativ klein machen, indem man den Zutritt von Bodenluft nach Möglichkeit ausschließt, auch würde eine vorhergehende Abkühlung auf $-150^0$ C, wodurch die Emanationen von Radium und Thorium z. T. kondensiert werden, von Vorteil sein. Daß durch dies Verfahren jede Spur von Emanation zurückgehalten wird, ist allerdings nicht anzunehmen, ganz abgesehen davon, daß außer der von Radium und Thorium noch solche von anderen unbekannten aktiven Stoffen vorhanden sein könnten, die vielleicht eine noch tiefere Kondensationstemperatur haben.

Da es also nicht gelingt, die zur Untersuchung kommende Luft sicher frei von Emanation zu machen, so würde etwa abzuwarten sein, bis deren Aktivität durch Umwandlung in unwirksame Körper von selbst erloschen wäre. Für Radium, Thorium und Aktinium kennt man die Zeitkonstanten sowohl der Emanationen, wie der aus ihnen hervorgehenden Produkte ziemlich genau, es würde also ein Zeitpunkt angebbar sein, in welchem ihr Einfluß, selbst unter der Annahme, daß er die anfängliche Selbstionisierung ihrem ganzen Betrage nach bewirkte, unter jede beliebige Größe gesunken wäre. Wie aber, wenn die Luft noch Emanationen anderer Art enthielte, deren Aktivität etwa erst in Jahren merklich vermindert würde? So scheint es außerordentlich schwierig.

schon über die erste Frage Klarheit zu gewinnen, wie weit die zu untersuchende Luft eine gewisse Radioaktivität mitbringt. Ob es von Vorteil sein wird, andere Gase an Stelle von Luft zu wählen, ist zweifelhaft, da auch sie Spuren von Emanation von ihrer Bereitung her enthalten können.

Nicht minder verwickelt ist die Frage nach dem Einflusse der Gefäßwand. In gewissem Sinne ist jeder Stoff eines geringen Gehalts an radioaktiver Masse verdächtig, am meisten wohl solche Schwermetalle, die nachweislich mit Uran oder Thorverbindungen vergesellschaftet vorkommen. Es ist daher keineswegs überraschend, daß z. B. Blei und Wismut, die in ihren Erzen häufig von Uran begleitet werden, die Elektrizitätszerstreuung durch ihre Gegenwart erhöhen. Schwerlich wird man auf Grund dieser Erfahrung von der Radioaktivität als einer allgemeinen Eigenschaft der Materie sprechen dürfen, richtiger ist wohl die obige Auffassung, daß es Verunreinigungen durch minimale Spuren stark aktiver Körper sind, die jene schwache Strahlung bewirken. Hierfür spricht ferner, daß ein und dasselbe Metall sich je nach dem Ursprungsorte verschieden wirksam erweisen kann.

Diese primäre Aktivität läßt sich durch vergleichende Versuche an verschiedenen Materialien ziemlich leicht erkennen.[20]) Schwieriger ist die Schätzung der induzierten, die alle Körper durch Berührung mit der atmosphärischen Luft annehmen, besonders wenn sie negativ geladen waren. Daß diese sehr beträchtlich sein kann, ist schon oben erwähnt worden; von besonderem Interesse ist hier die Erfahrung, daß ein geringer Bruchteil dieser Aktivität äußerst andauernd zu sein scheint. Auch bei der Induktion durch Radium ist festgestellt, daß ein Rest davon nach sehr langen Zeiträumen noch beibehalten wird.[21]) Diese Eigenschaft äußert sich bei der Luft aufs deutlichste darin, daß die Apparate für Messung der Elektrizitätszerstreuung bei längerem Gebrauch allmählich wachsende Beträge der Zerstreuung ergeben, bis in einigen Wochen die Grenze erreicht wird. Die Wirkung geht sicher über die Größe der Beobachtungsfehler hinaus, sie zeigt, welchen Einfluß sogar bei Messungen der Leitfähigkeit der freien Luft die im Apparat verborgene Radioaktivität ausüben kann.[22]) Übereinstimmend hiermit fand Cooke, daß eine Erneuerung der Oberfläche des Innenraumes eines Elektroskopes die Zerstreuung innerhalb desselben auf den dritten Teil des Anfangswertes herabminderte. Es waren also $^2/_3$ der gesamten Ionisierung durch jene aktive Oberflächenschicht bewirkt worden.[23])

Noch eine andere Erscheinung gehört hierher, die wenigstens bei gewissen Versuchsbedingungen beachtet werden muß. Die Elektrizitätszerstreuung unter einer allseitig geschlossenen Glocke aus Aluminiumblech, die auf konstantem negativen Potentiale von einigen Hundert Volt gehalten wird, steigt, je nach der Beschaffenheit der Luft, die den Apparat umgibt, in etwa einer Stunde auf das Doppelte des Anfangswertes und mehr.[24]) Indem nämlich die Außenfläche der Glocke induzierte Aktivität annimmt, dringen von dieser Schicht Strahlen nach Innen durch das Aluminium, die das eingeschlossene Luftquantum ionisieren.

Mißt man also, wie es tatsächlich häufig geschieht, die Ionisierung der Luft in einem Metallzylinder durch die Intensität eines hindurchgeleiteten Stromes, indem man axial einen isolierten Draht einführt und diesen wie den Zylindermantel mit den Polen einer Batterie verbindet, so vergesse man nicht, daß der letztere induzierte Aktivität annehmen wird, wenn sein Potential gegen die Umgebung negativ ist. Da Laboratoriumsräume häufig im Souterrain liegen, kann die Luft dort weit über normalen Emanationsgehalt haben, die Aktivierung der Zylinderfläche also wohl merklich werden. Daß hierbei, wie überhaupt in allen hier besprochenen Versuchen, die Anwesenheit von Radiumemanation, herrührend von radioaktiven Präparaten, zu völlig verkehrten Ergebnissen führen würde, braucht wohl kaum bemerkt zu werden.

Verhältnismäßig einfach läßt sich wiederum entscheiden, ob eine von der ferneren Umgebung ausgehende Strahlung bei der Selbstionisierung der Luft tätig ist, da man jetzt den Versuchsraum samt seinem Inhalte an Luft ungeändert lassen und so in verschiedene Umgebungen bringen kann.

Sehr bemerkenswert sind in dieser Beziehung die Versuche von Mc Lennan und E. F. Burton[25]), nach denen die natürliche Leitfähigkeit der Luft in einem Metallzylinder abnimmt, wenn dieser in ein weiteres mit Wasser gefülltes Gefäß eingetaucht wird.

Auch Cooke erhielt eine Verminderung der Zerstreuung, indem er den Versuchsraum mit einem Bleimantel umgab.

Diese Ergebnisse sind mit der Tatsache der Radioaktivität der Erdsubstanz und der Anwesenheit von Emanation in der Atmosphäre durchaus im Einklang, sie zeigen, daß eine leicht absorbierbare Strahlenart überall vorhanden ist.

Auch stark durchdringende Strahlen werden von manchen häufig angewandten Baumaterialien ausgesandt; so fand Cooke eine Vermehrung der Zerstreuung, indem er den Bleimantel in dem soeben ge-

nannten Versuche durch einen solchen aus Ziegelsteinen ersetzt.[26]) Wahrscheinlich ist — wie in vielen Tonarten — auch in der zur Herstellung der Steine benutzten, eine Spur Radium enthalten gewesen. Vergleichende Messungen der Elektrizitätszerstreuung in fest verschlossenen Gefäßen unter identischen Bedingungen am Grunde von Bergwerken und im Luftballon würden ohne Zweifel interessante Aufschlüsse geben.

Am meisten Aussicht, den Einfluß äußerer Strahlungen, sei es von den Gefäßwänden oder aus ferner gelegenen Quellen, seiner Größe nach zu bestimmen, dürfte wohl die Methode gewähren, bei welcher die Luft selbst als absorbierendes Mittel benutzt wird, indem man den Druck innerhalb eines möglichst großen stromdurchflossenen Versuchsraumes mehr und mehr steigert. Zeigte sich dabei das von J. Patterson beobachtete Verhalten bestätigt, daß oberhalb einer gewissen Grenze (80 cm Quecksilber) eine weitere Steigerung des Druckes kein Anwachsen der Stromintensität mehr bewirkte, so würde das mit Recht dahin zu deuten sein, daß die Ionisierung der Luft allein auf einer von außen kommenden Strahlung beruht, die bei jenem kritischen Drucke von der eingeschlossenen Luft gerade absorbiert werden würde. Allerdings steht der Angabe von Patterson die von Mc Lennan und Burton gegenüber, wonach die Stromintensität bis zu 500 cm dem Drucke proportional ist. Zudem erscheint es zweifelhaft, ob jene kritische Dichtigkeit der Luft, bei der sie in mäßig dicker Schicht die äußere Strahlung völlig absorbiert, praktisch erreichbar sein wird, da selbst Bleiplatten von 2 Zoll Dicke nach Cooke noch die Hälfte davon durchlassen. Immerhin würde eine einwandfreie Feststellung der Beziehung zwischen Druck und Ionisierung der Gase von hohem Werte sein, indem aus der Natur dieser Funktion Schlüsse auf den Ursprung der letzteren gezogen werden können.

Auf jeden Fall zeigen die genannten Untersuchungen einen großen Einfluß radioaktiver Prozesse auf die Zerstreuung der Elektrizität, die hiernach wenigstens zum größten Teile als eine Erscheinung der Radioaktivität angesprochen werden darf.

Vielleicht mag die Aufzählung der verborgenen Quellen von Strahlen, die auf die Leitfähigkeit der Luft Einfluß haben können, dem nicht näher mit diesen Erscheinungen Vertrauten zu weitgehend, ja hinsichtlich der zu erwartenden Wirkung übertrieben erscheinen. Faßt man aber die vorliegende Aufgabe scharf auf in Form der Frage: „Haben die Gase bei gewöhnlicher Temperatur ein gewisses von innerer

und äußerer Radioaktivität unabhängiges Leitvermögen", so wird man nicht umhin können, alle jene Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen. Die absolute Kleinheit der Fehler gibt keine Berechtigung sie zu vernachlässigen, wenn die zu bestimmende Größe selbst sehr klein ist.

Sicherlich gehört jene Frage zu den schwierigsten, die der experimentellen Forschung gestellt sind; man könnte von vornherein zweifeln, ob sie mit den bisherigen Hilfsmitteln überhaupt lösbar ist.

Ihre Beantwortung würde von hohem Interesse sein. Fällt sie bejahend aus, so wäre eine neue Eigenschaft der Gase gefunden, nämlich die spontane Abspaltung von Ionen, deren Mechanismus aufgesucht werden müßte; ist sie verneinend, so gibt sie den unmittelbarsten Beweis für die Allgegenwart einer äußerst durchdringenden Strahlung, deren Richtung im Raume zu ermitteln, dann die nächste Aufgabe wäre.

Der Weg, auf dem die Frage nach dem Wesen der Elektrizitätszerstreuung sich zu dieser bestimmten Formulierung ausgebildet hat, ist, wie wir gesehen haben, direkt auf das Gebiet der radioaktiven Erscheinungen hin gerichtet gewesen.

Vielleicht hätte die abnorme Leitfähigkeit, die die Luft in Berührung mit dem Erdboden annimmt, auch ohne die inzwischen erfolgte Entdeckung der Radioaktivität eine Prüfung verschiedener Erdarten und Mineralien auf ihr Vermögen, die Luft zu ionisieren, veranlaßt. Im Laufe dieser Untersuchungen hätte die Radioaktivität der Uranerze und damit der Eingang zu dem neuen Forschungsfelde gefunden werden können.

Es ist leicht, einen zweiten Weg in Gedanken zu entwerfen, wenn ein erster bereits bekannt ist; mag die angedeutete Entwicklung auch einigermaßen natürlich erscheinen, so wäre sie doch langwierig und ohne Zweifel an Irrtümern reich gewesen — wenn sie überhaupt zu dem angenommenen, auf anderem Wege so sicher und schnell erreichten Ziele geführt hätte.

(Eingegangen 1. August 1904.)

---

# Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons.

Von **W. Seitz.**

Literatur.

A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **37**, 317, 1884; **47**, 526, 1890; Wied. Ann. 65, 877, 1898.

J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **44**, 293, 1897; **48**, 547, 1899.

E. Wiechert, Abh. d. phys. ökon. Ges., Königsberg **38**, 1, 1897; Wied. Ann. **69**, 739, 1899.
W. Kaufmann, Wied. Ann. **62**, 597, 1897; **65**, 431, 1898; Phys. Zeitschr. **2**, 602, 1901; **4**, 55, 1902; Göttinger Nachr. **2**, 1901; **5**, 1902; **3**, 1903.
W. Kaufmann und E. Aschkinas, Wied. Ann. **65**, 588, 1898.
W. Wien, Verh. Phys. Ges. **16**, 165, 1897; Wied. Ann. **65**, 440, 1898.
P. Lenard, Wied. Ann. **64**, 279, 1898; Wien. Ber. **108**, 1649, 1899; Ann. Phys. **2**, 359, 1900; **12**, 449, 1903.
S. Simon, Wied. Ann. **69**, 589, 1899.
H. Becquerel, Compt. Rend. **130**, 809, 1900.
W. Cady, Ann. Phys. **1**, 678, 1900.
W. Seitz, Ann. Phys. **6**, 1, 1901; **8**, 233, 1902.
E. Gehrke, Berl. Ber. 1901, 18. April.
G. Leithäuser, Berl. Ber. 1902, 13. März.
Th. Des Coudres, Phys. Zeitschr. **4**, 140, 1902.
H. Starke, Verh. Phys. Ges. **5**, 14, 241, 1903.
M. Abraham, Gött. Nachr. **1**, 1902; Ann. d. Phys. **10**, 105, 1903; Phys. Zeitschr. **4**, 57, 1902.
P. Zeemann, Phil. Mag. **43**, 226, 1897.
E. Riecke, Phys. Zeitschr. **3**, 406, 1902.
W. Mitkewitsch, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 507, 1903.

Die Kenntnis der spezifischen Ladung des Elektrons ist heute wohl als der sicherste Grundpfeiler der Elektronentheorie anzusehen; anderseits war seinerzeit der Streit zwischen Äther- und Emissionstheorie der Kathodenstrahlen gerade durch Bestimmung dieser Größe zugunsten der letzteren entschieden worden. Die zuerst von Kaufmann festgestellte Tatsache, daß $\frac{\varepsilon}{\mu}$ eine Konstante sei, welche von der Art der Erzeugung der Kathodenstrahlen, also von Entladungsspannung, Kathodenmaterial und Gasfüllung unabhängig ist, schuf mit zwingender Macht die Überzeugung, daß die Teilchen, welche die Kathodenstrahlen repräsentieren, unmöglich irgend welche Moleküle oder größere Partikel sein können. Ein ganz neues Erkenntnisgebiet war dadurch eröffnet. Freilich ist die spezifische Ladung heute nicht mehr als eine absolute Konstante anzusehen, seitdem man ihre Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Elektrons hat kennen lernen. Auch dies ist ein Beispiel dafür, wie nützlich es für eine neu entstehende Theorie ist, wenn die einzelnen Größen noch nicht bis auf viele Dezimalen gemessen sind und daher die kühne Entwicklung nicht durch zu ängstliche Bedenken gehemmt wird.

Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons ist am einfachsten bei Kathodenstrahlen auszuführen, auch

stehen hier die meisten Methoden zur Verfügung. Sie erfordert immer zwei von einander verschiedene Messungen, welche gleichzeitig mit $\frac{\varepsilon}{\mu}$ auch die Berechnung der Geschwindigkeit der Teilchen gestatten. Eine derselben bildet stets die magnetische Ablenkung der Strahlen. Die Elektronen bewegen sich, falls keine beschleunigenden elektrischen Kräfte wirken, in einem zur Bahn senkrechten, homogenen Magnetfeld auf einem Kreis, dessen Krümmungsradius gleich $\frac{v\mu}{\varepsilon H}$ ist, wobei $H$ die die magnetische Feldstärke, $v$ die Geschwindigkeit bedeutet. Eine zweite Messung liefert $\frac{\mu v^2}{\varepsilon}$; und zwar kann man zu diesem Zweck das Entladungspotential, welches ja dieser Größe proportional ist, beobachten, oder die Ablenkung der Strahlen in einem transversalen elektrostatischen Feld, in welchem die Bahnkurve eine Parabel bildet, oder man kann die Erwärmung, welche ein Bolometer oder ein Thermoelement durch das Auftreffen der Kathodenstrahlen erleidet, messen, unter gleichzeitiger Beobachtung der mitgeführten Ladung. Die Erwärmung ist gleich der lebendigen Kraft der absorbierten Elektronen, also $\frac{1}{2} N \cdot \mu v^2$, wobei $N$ die Anzahl der Elektronen bedeutet, während die Ladung gleich $N \cdot \varepsilon$ ist. Es wurde auch mehrfach versucht, die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen direkt zu messen, so von J. J. Thomson, Q. Maiorana, Battelli, Stefanini und Wiechert; doch nur bei letzterem führten diese Versuche zu einem brauchbaren Resultat. Er verglich bei seinen Messungen die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen mit der Geschwindigkeit schneller elektrischer Drahtwellen, indem er dieselben an verschiedenen Stellen der Bahn eines Kathodenstrahlenbündels auf dasselbe magnetisch einwirken ließ. Auf ähnliche Weise hatte schon einige Jahre vorher Des Coudres die Größenordnung der Geschwindigkeit abgeschätzt.

Die erste, wenn auch mehr qualitative Bestimmung von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ wurde im Jahre 1884 von Schuster durch Beobachtung der magnetischen Ablenkung und des Entladungspotentials ausgeführt. Die gleiche Methode, aber mit größerer Genauigkeit benutzten in den Jahren 1897, 1898, 1899 Wiechert, Kaufmann, S. Simon. Beinahe um dieselbe Zeit wurden weitere Bestimmungen von einer Reihe anderer Forscher ausgeführt, wobei stets die eine Messung in der Beobachtung der magnetischen Ablenkung bestand; nämlich von J. J. Thomson, welcher die Erwärmung und mitgeführte Ladung bestimmte, während er in

einer anderen Arbeit die Ablenkung im transversalen elektrostatischen Felde benutzte; von W. Wien, P. Lenard und W. Seitz, welche ebenfalls den letzteren Weg einschlugen, von Wiechert, welcher die Geschwindigkeit in der oben genannten Weise direkt maß. Nach der Methode der Beobachtung des Entladungspotentials wurde später noch eine Untersuchung von W. Seitz ausgeführt.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse dieser Messungen angegeben.

1. Magnetische Ablenkung und Entladungspotential.

| | $\frac{\varepsilon}{\mu}$ | $V$ (Volt) | Stromquelle |
|---|---|---|---|
| Schuster (1884) 1898 . | $0,36\text{-}4,35 . 10^{-7}$ | 1200—1800 | Batterie |
| Kaufmann 1897 . . . | $1,77 . 10^{-7}$ | 3000—14000 | Influenzmaschine |
| Kaufmann 1898 . . . | $1,86 . 10^{-7}$ | | „ |
| S. Simon 1899 . . . | $1,865 . 10^{-7}$ | 5000—12000 | „ |
| Seitz 1902 . . . . . | $1,87 . 10^{-7}$ | 8500—15000 | „ |

2. Magnetische und elektrische Ablenkung.

| | $\frac{\varepsilon}{\mu}$ | Geschwindigkeit | Stromquelle |
|---|---|---|---|
| J. J. Thomson 1897 . . | $0,67—0,91 . 10^{-7}$ | $0,31\text{-}1,2 . 10^{10}$ cm/sec. | Induktorium |
| W. Wien 1898 . . . . | $0,3 . 10^{-7}$ | $0,9 . 10^{10}$ | „ |
| Lenard 1898 . . . . | $0,632—0,649 . 10^{-7}$ | $0,67—0,71 . 10^{10}$ | „ |
| Seitz 1901 . . . . . | $0,645 . 10^{-7}$ | $0,703 . 10^{10}$ | „ |
| „ 1902 . . . . . | $1,87 . 10^{-7}$ | $0,572—0,748 . 10^{10}$ | Influenzm. |

3. Magnetische Ablenkung, Wärme und Ladung.

| | $\frac{\varepsilon}{\mu}$ | Geschwindigkeit | Stromquelle |
|---|---|---|---|
| J. J. Thomson 1897 . . | $1,0—1,43 . 10^{-7}$ | $2,31—0,36 . 10^{10}$ | Induktorium |

4. Magnetische Ablenkung, direkte Geschwindigkeitsmessung.

| | $\frac{\varepsilon}{\mu}$ | Geschwindigkeit | Stromquelle |
|---|---|---|---|
| Wiechert 1899 . . . | $1,19-1,42 . 10^{-7}$ | $0,396—0,504 . 10^{10}$ | Induktorium |

Was nun die Genauigkeit der verschiedenen Meßmethoden betrifft, so muß bei der magnetischen Ablenkung vor allem die Intensität in allen Punkten des magnetischen Feldes präzis gemessen

werden. Hierin dürfte bei den älteren Untersuchungen die wesentlichste Fehlerquelle gelegen sein. Unter den weiteren Beobachtungen, von denen eine zur Berechnung von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ außerdem noch nötig ist, ist sicher das Entladungspotential am leichtesten und daher am genauesten zu bestimmen, natürlich unter der Voraussetzung einer konstanten Spannung, wie man sie durch eine Hochspannungsbatterie oder durch die Influenzmaschine erhält. Das Induktorium ist für quantitative Messungen überhaupt ungeeignet. Etwas weniger sicher ist die Methode der elektrostatischen Ablenkung wegen der Fehlerquellen, welche die Inhomogenität des elektrostatischen Feldes bietet. Doch können dieselben mehr oder minder durch Korrektionen beseitigt werden. Noch schwieriger und daher unzuverlässiger ist die Bestimmung der Wärme und elektrischen Ladung, welche die Strahlen einem Bolometer oder Thermoelement beim Auftreffen zuführen.

Was nun die sehr geistreiche Methode der direkten Geschwindigkeitsmessung nach Wiechert betrifft, so ist sie natürlich in theoretischer Beziehung von größtem Wert, weil sie unabhängig von Hypothesen zu denselben Resultaten führt, wie die auf der Emissionstheorie gegründeten Berechnungen, doch dürfte sie an Genauigkeit und vor allem an Einfachheit den oben genannten Methoden nachstehen. Aus alledem folgt als der zuverlässigste Wert von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ der von S. Simon gefundene, da bei dessen Messungen alle Vorsichtsmaßregeln und Korrektionen wohl am peinlichsten beachtet worden sind.

Doch könnten für die Unterschiede zwischen den nach verschiedenen Methoden bestimmten Zahlen auch prinzipielle Gründe bestehen, man könnte also gegen einzelne Methoden auch prinzipielle Bedenken hegen. Wenn z. B. die Kathodenstrahlen nicht an der Kathode selbst, sondern erst in meßbarem, wenn auch sehr kleinem Abstand von derselben entstehen sollten, so würde das Potentialgefälle, das ja hier am größten ist, nicht ganz zur Erzeugung der Geschwindigkeit ausgenützt, es wäre demnach $\frac{\mu v^2}{2\varepsilon}$ kleiner als die Entladungsspannung $= V$. Hiergegen spricht nun allerdings die Tatsache, daß bei konstanter Spannung der Stromquelle die Strahlen in Beziehung auf ihre Geschwindigkeit sehr homogen sind, was in diesem Falle kaum zu erwarten wäre. Es könnte aber $\frac{\mu v^2}{2\varepsilon}$ auch größer sein als $V$, falls die Strahlen aus der Kathode bereits mit einer gewissen Anfangs-

geschwindigkeit austreten würden, wie dies der Fall ist bei den durch ultraviolettes Licht hervorgerufenen Strahlen. Vermutlich dürfte aber diese Geschwindigkeit nur sehr klein gegenüber der von einigen Tausend Volt hervorgebrachten sein. Es könnte dann auch die Proportionalität zwischen $V$ und $\mu v^2$ nicht bestehen. An eine merkliche Verringerung der Geschwindigkeit durch Reibung an den Gasmolekülen ist kaum zu denken. Schwerere Bedenken sind gegen die Methode der Wärme und Ladungsmessung zu erheben. Nach den Beobachtungen von Gehrke wird ein homogenes Kathodenstrahlenbündel bei der Reflexion an Metallen inhomogen; es hat also dabei einen Teil seiner Geschwindigkeit eingebüßt und dementsprechend muß die Erwärmung des Reflektors im Verhältnis zur aufgenommenen Ladung zu groß ausfallen. Dies konnte W. Cady bei verhältnismäßig niederen Entladungsspannungen von zirka 3000 bis 4000 Volt experimentell nachweisen. Bei höheren Spannungen könnte aber ein weiterer Faktor hinzutreten, der jedoch in entgegengesetzter Richtung wirken würde. Wird ein schnellbewegtes Elektron plötzlich durch Absorption gehemmt oder wird durch Reflexion seine Richtung rasch geändert, so sendet es Energie in Form von Röntgenstrahlen in den Raum hinaus. Demnach muß Energie verloren gehen und dementsprechend die Erwärmung zu klein ausfallen.

Die drei Methoden zur Bestimmung von $\frac{\mu v^2}{\varepsilon}$, nämlich die Beobachtung von $V$, die der elektrostatischen Ablenkung und die Wärme- und Ladungsmessung wurden in ein und derselben Röhre von W. Seitz untereinander verglichen. Die nach den beiden ersten Methoden gefundenen Resultate stimmen in dem Meßbereich zwischen 8000 und 14000 Volt auf etwa 1 Proz. miteinander überein. Der geringe Unterschied liegt innerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen. Die Ergebnisse der dritten Methode entsprechen bei Spannungen oberhalb 9000 Volt im wesentlichen denen der beiden ersten, soweit man sie bei der geringen Genauigkeit derselben beurteilen kann, doch sind kleine Unterschiede im oben genannten Sinne unverkennbar.

Nachdem durch Gehrke, resp. durch Leithäuser, sowie durch Des Coudres die Beobachtung gemacht worden war, daß ursprünglich homogene Kathodenstrahlen nach der Reflexion durch ein dünnes Metallblättchen sich im Magnetfeld als inhomogen erweisen, also daß wenigstens für einen Teil derselben die Ablenkung zugenommen hat, konnte man zweifeln, ob diese magnetische Dispersion auf Rechnung einer Veränderung von $v$ oder $\frac{\varepsilon}{\mu}$ zu setzen sei. Diese Zweifel wurden durch

Starke zerstreut, indem er durch gleichzeitige magnetische und elektrostatische Ablenkung nach der von Kaufmann eingeführten Methode der gekreuzten Spektren nachwies, daß $\frac{\varepsilon}{\mu}$ keine Veränderung bei diesen Vorgängen erleidet.

An die Bestimmungen von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ bei Kathodenstrahlen, die durch hohe Spannungen in Entladungsröhren erzeugt werden, schließen sich einige an, welche sich auf Kathodenstrahlen, die durch ultraviolettes Licht hervorgerufen werden, beziehen. So beobachtete bei solchen photoelektrischen Entladungen Lenard einesteils die beschleunigende Kathodenspannung, andernteils die magnetische Ablenkung, wobei, wie in den obigen Fällen, die magnetischen Kräfte außerhalb des elektrischen Potentialabfalls wirkten und gelangte dabei für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ zu dem Werte $1{,}15 \cdot 10^{-7}$. Dagegen ließ J. J. Thomson das Magnetfeld in der direkten Nähe der negativ geladenen Platte wirken, welche unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht Elektronen aussendet. Diese bewegen sich unter der gleichzeitigen Einwirkung des beschleunigenden Potentialgefälles und der dazu senkrechten magnetischen Kraft auf Cykloiden. In diesem Fall kann $\frac{\varepsilon}{\mu}$ ohne weitere Beobachtung aus der Ablenkung der Teilchen berechnet werden. Die Werte von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ lagen zwischen $0{,}58 \cdot 10^{-7}$ und $0{,}85 \cdot 10^{-7}$. Ganz analoge Messungen stellte Thomson bei weißglühender negativ geladener Kohle an, welche ebenfalls Elektronen als Kathodenstrahlen aussendet, und bestimmte $\frac{\varepsilon}{\mu}$ zu $0{,}78 - 1{,}13 \cdot 10^{-7}$. Allen diesen Versuchen kann natürlich nicht dieselbe quantitative Genauigkeit zukommen, wie den bei Kathodenstrahlen, welche in Entladungsröhren erzeugt sind. Es besteht daher kaum ein Grund, aus dem Unterschied zwischen den zuletzt genannten Lenardschen und Thomsonschen Zahlen und den Simonschen auf eine Wesensverschiedenheit der Teilchen zu schließen. Im Gegenteil liegt der hohe Wert dieser Untersuchungen gerade in dem Nachweis, daß auch diese Entladungsformen analog den Kathodenstrahlen sind, daß also die Elektrizitätsträger mit der größten Wahrscheinlichkeit dieselben sind. An dieser Stelle muß auch ein Versuch von W. Mitkewitsch erwähnt werden, welcher bezweckte, aus dem Druck, den der elektrische Flammenbogen auf die positive Kohle ausübt, die

spezifische Ladung der Ionen, resp. Elektronen zu ermitteln. Dieselbe ergab sich der Größenordnung nach zu $10^{-7}$.

Mit großer Präzision läßt sich $\frac{\varepsilon}{\mu}$ bei den von radioaktiven Substanzen ausgehenden $\beta$-Strahlen bestimmen. Eine gewisse Schwierigkeit liegt in der geringen Intensität derselben, dagegen verfügt man über eine absolut konstante Strahlenquelle. Die einzige, hier geeignete Methode ist die der magnetischen und elektrostatischen Ablenkung. Zur Beobachtung dient die photographische Platte. Die ersten mehr qualitativen Messungen von Becquerel ergaben Werte von ungefähr $1 \cdot 10^{-7}$. Die $\beta$-Strahlen sind inhomogen und liefern daher im magnetischen wie im elektrostatischen Felde, wie man sich ausdrücken kann, ein Spektrum. Diese Eigenschaft benutzte Kaufmann vorteilhaft, um gleichzeitig für Teilchen verschiedener Geschwindigkeit $\frac{\varepsilon}{\mu}$ zu bestimmen. In Anwendung der aus der Optik bekannten Methode der gekreuzten Spektren ließ er das magnetische und elektrische Feld gleichzeitig so auf das Strahlenbündel wirken, daß die beiden Ablenkungen senkrecht zueinander erfolgten. Jedem Punkt, der auf diese Weise auf der photographischen Platte hervorgerufenen Kurve, entspricht dann eine bestimmte elektrostatische und magnetische Ablenkbarkeit, woraus dann $\frac{\varepsilon}{\mu}$ und $v$ berechnet werden kann. In folgender Tabelle sind die auf diese Weise gefundenen Werte von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ und $v$ enthalten.

| $v$ | $\frac{\varepsilon}{\mu}$ |
|---|---|
| $2{,}83 \cdot 10^{-10}$ | $0{,}63 \cdot 10^{-7}$ |
| 2,72 „ | 0,77 „ |
| 2,59 „ | 0,935 „ |
| 2,48 „ | 1,17 „ |
| 2,36 „ | 1,31 „ |

Der absolute Wert der Zahlen wurde durch spätere Berechnungen noch um einige Prozent verändert.

Das wichtige Resultat dieser Messungen war, daß die Größe $\frac{\varepsilon}{\mu}$ von $v$ abhängt, wenn $v$ sich der Lichtgeschwindigkeit nähert. Gerade jener Grundsatz, von welchem ausgehend sich die Elektronentheorie

entwickelt hatte, der Grundsatz der Konstanz von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ erleidet also eine Einschränkung. Die Kaufmann schen Zahlen finden eine Erklärung durch die theoretischen Überlegungen von Searle, Abraham, Lorentz, wonach den Elektronen entsprechend ihrer Ladung eine scheinbare Masse zukommen muß, welche aber bei hohen Geschwindigkeiten mit dieser zunehmen muß, um für Lichtgeschwindigkeit $\infty$ zu werden. Diese Abhängigkeit von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ von $v$ muß auch bei Kathodenstrahlen bemerkbar sein, wenigstens bei solchen, welche durch ziemlich hohe Spannungen erzeugt werden. Dies konnte auch Starke nachweisen, welcher seine Messungen bis 38000 Volt Entladungspotential ausdehnte. Bei Spannungen unter 10000 Volt sind Veränderungen von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ kaum mehr zu konstatieren; es nähert sich nämlich die scheinbare Masse für niedere Geschwindigkeiten einem Grenzwert. Kaufmann schließt aus seinen Zahlen und der Abrahamschen Theorie, daß die Elektronen allein scheinbare und keine ponderable Masse besitzen und auch Lorentz kommt neuerdings zu diesem Resultat. Doch dürften bis jetzt weder die Messungen so präzis, noch die Theorie so sicher fundiert sein, um diese Frage endgültig zu entscheiden.

Die Elektronentheorie hat eine mächtige Stütze auf einem dem bis jetzt besprochenen, vollständig fernen Gebiete gefunden, nämlich durch den Zeemaneffekt. An der Hand der Lorentzschen Theorie der Lichtemission, nach der das Licht von schwingenden, elektrischen Teilchen ausgehen soll, ließ sich aus dem Zeemanschen Phänomen, nämlich aus dem Abstand $2g$ der beiden äußeren Linien des Triplets, der Feldstärke $H$ und der Schwingungsdauer $T$ der ursprünglichen Linie $\frac{\varepsilon}{\mu}$ berechnen[1]) zu $\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{c \cdot 2g \cdot 2\pi}{HT}$ ($c$ = Lichtgeschwindigkeit). Es ergibt sich hieraus für Natriumlicht $1{,}6 \cdot 10^{-7}$, die entsprechende Beobachtung an einer Kadmiumlinie ($\lambda = 0{,}48\,\mu$) lieferte den Wert $2{,}4 \cdot 10^{-7}$, während Riecke aus den Beobachtungen von Paschen und Runge an Quecksilberlinien die Größe $1{,}86 \cdot 10^{-7}$ berechnet. Für die einzelnen Farben findet man also verschiedene Zahlen, nur hinsichtlich der Größenordnung herrscht vorerst Übereinstimmung untereinander und mit den oben angeführten auf andere Weise gefundenen Werten von $\frac{\varepsilon}{\mu}$. Ob nun diese Differenzen

1) Siehe Drude, Lehrbuch der Optik, S. 410.

nur auf der Ungenauigkeit der Berechnung beruhen, ob überhaupt die Teilchen, welche durch ihre Schwingungen das Licht hervorrufen, identisch mit den Elektronen der Kathodenstrahlen und Becquerelstrahlen sind, das ist, so sehr man auch zu dieser Annahme geneigt sein mag, doch bei dem heutigen Stand der Theorie noch nicht zu entscheiden.

Würzburg, 1. Juli 1904.

(Eingegangen 3. Juli 1904.)

---

# Die elektrische Reduktion.

Von R. Ruß.

Die Begriffe der Oxydation und Reduktion, hervorgegangen aus der wichtigen Rolle, welche die Oxyde der Metalle in der Entwicklung der Chemie spielten, haben längst eine das Gebiet der Sauerstoffverbindungen überschreitende Erweiterung erfahren. Die Mannigfaltigkeit chemischer Prozesse, die man durch sie deckt, hat ihre Definition erschwert. In einem großen, sich ständig erweiternden Kreise chemischer Umsetzungen sind sie jedoch genau und eindeutig zu umschreiben. Es sind dies alle jene chemischen Vorgänge, welche so verlaufen oder so geleitet werden können, daß bei ihrem Ablaufe elektrische Energie auftritt oder verschwindet.

Diese mit dem Ablaufe chemischer Vorgänge verknüpften Änderungen elektrischer Größen sind doppelten Ursprunges. Sie sind bedingt einmal durch die Änderungen in den Konzentrationen der an dem chemischen Vorgange teilnehmenden Stoffe, also durch osmotische Kräfte. Sie sind ferner bedingt durch die Änderung, welche der chemische Energieinhalt der beteiligten Stoffe infolge der Reaktion erfährt, und hiernach chemischen Ursprunges.

Man kann die eben charakterisierten chemischen Reaktionen durchaus als Oxydations- bezw. Reduktionsvorgänge betrachten und diese mit Ostwald[1]) dahin definieren, daß die Vermehrung positiver oder Verminderung negativer Ladungen die Oxydation, die Vermehrung negativer oder Verminderung positiver Ladungen die Reduktion eines Stoffes kennzeichnet.

Aus dieser Definition ergibt sich die polare Natur der beiden Begriffe, entsprechend der polaren Natur der Elektrizität. Die Oxydation

---

1) Lehrbuch d. allgemeinen Chemie, 3. Aufl., B. II, 2, 883 (Leipzig 1893); Grundriß d. allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 455 (Leipzig 1899).

eines Stoffes hat somit die gleichzeitige Reduktion eines andern — des Oxydationsmittels — zur Voraussetzung und umgekehrt erfordert die Reduktion eines Stoffes die gleichzeitige Oxydation eines „Reduktionsmittels".

Reduzieren wir eine Kupfersalzlösung mit Hilfe von Zink, indem wir daraus Kupfermetall fällen, so verschwinden mit jedem Kupferion aus der Lösung die diesem eigenen zwei positiven elektrostatischen Ladungseinheiten und unser Reduktionsmittel, das Zink, nimmt gleichzeitig zwei positive Ladungen auf, indem es in Zinkion verwandelt bezw. zu Zinkoxydsalz oxydiert wird.

Man kann die Reaktion so leiten, daß die beiden korrelaten Vorgänge räumlich getrennt verlaufen, während für den Ausgleich der elektrischen Ladungen Sorge getragen wird. Statt das Zink wie vorher in die Kupferlösung zu bringen, lassen wir es zu dem Zwecke in eine saure Zinksulfatlösung tauchen, die wir von der Kupferlösung durch eine poröse Wand trennen; durch einen Metalldraht verbinden wir das Zink mit dem in die Kupferlösung tauchenden Kupfer. Wir haben dann ein elektrochemisches System vor uns, an dessen einem Pole jeweils eine Oxydation, an dessen anderem Pole eine Reduktion sich vollziehen. An dem Oxydationspole (Zink) wird negative Elektrizität frei, am Reduktionspole (Kupfer) positive, deren Spannungsausgleich durch Schließung eines Stromkreises vermittelt wird. Die Anordnung stellt damit ein sog. galvanisches Element dar, im gewählten Beispiele das bekannte Daniellelement. Der chemische Vorgang der Reduktion eines Kupfersalzes durch Zinkmetall verläuft in der beschriebenen Anordnung freiwillig und unter Entwicklung elektrischer Energie, die zu beliebiger Arbeitsleistung benutzt werden kann.

Es ist nun möglich, den Prozeß umzukehren, das heißt elektrische Energie aus einer äußern Quelle in umgekehrter Richtung in das System einzuführen. Wo vorher Reduktion stattfand, verläuft jetzt ein Oxydationsprozeß und umgekehrt wandelt sich der Oxydationspol in einen Reduktionspol, Zink wird gefällt und Kupfer geht in Lösung. Wir nennen diese Anordnung eine Zersetzungszelle, den Vorgang Elektrolyse und bezeichnen die an den beiden Elektroden, die wir als Anode und Kathode unterscheiden, verlaufenden Teilvorgänge als elektrische Oxydation und Reduktion in dem Sinne, daß dieselben durch die Wirkung von außen zugeführter elektrischer Energie zustande kommen.

Es folgt aus dem Gesagten, daß jede elektrische Reduktion ein Teilvorgang ist, der eine räumlich von ihm getrennte elektrische Oxy-

dation bedingt. Der chemische Charakter der beiden gekoppelten Vorgänge ist hierbei gleichgültig und die Bedingung nur die, daß der eine Vorgang die elektrischen Ladungseinheiten liefert, die der andere verbraucht. Wäre es uns praktisch möglich, diese unipolaren Elektrizitätsmengen auf anderem Wege zu- resp. fortzuschaffen [1], so könnten wir auch elektrische Reduktionen oder Oxydationen als Einzeln-Reaktionen, einpolig, realisieren. Der theoretischen Behandlung als Einzelnvorgänge steht nichts im Wege und wir können hierbei die an der Reaktion beteiligten Elektrizitätsmengen — Elektronen — in ganz gleicher Art handhaben wie die beteiligten chemischen Molekeln.

Im vorstehenden ist der Begriff der elektrischen Reduktion in seiner weitesten Bedeutung entwickelt worden. Es ist indeß nur ein beschränkter Kreis dieser Vorgänge, der uns hier beschäftigen soll. Es ist Gebrauch, elektrochemische Reaktionen jener einfachen Art — wie sie auch das oben gewählte Beispiel bietet — bei denen der chemische Vorgang lediglich darin besteht, daß Ionen unter Abgabe elektrischer Ladungen in den atomistischen oder molekularen Zustand übergehen oder umgekehrt aus diesen sich bilden, von jenen komplizierteren Vorgängen zu unterscheiden, in denen die sich entladenden Ionen mit Stoffen anderer Natur zu neuen Molekularkomplexen zusammentreten oder an anderen Stoffen Veränderungen hervorrufen. Man pflegt diese letzteren Vorgänge, soweit sie sich an der Kathode vollziehen, im engeren Sinne elektrische Reduktionsvorgänge zu nennen, während man jene einfacheren elektrochemischen Reaktionen je nachdem als elektrolytische Zersetzungen, Metallfällungen oder -lösungen bezeichnet und unterscheidet auch wohl — speziell in der organischen Elektrochemie — die eben charakterisierten beiden Gruppen als Reaktionen erster und zweiter Art. [2]

Wenn wir in dem früher gewählten Beispiele des Daniellelementes dessen beide Teilvorgänge, einfache Metallfällung und -lösung, darstellen, die in Kupfersulfat tauchende Kupferelektrode durch eine in Salpetersäure befindliche Platinelektrode ersetzen, so erhalten wir das Groveelement. Bei der Betätigung dieser Kette entzieht der am Reduktionspole sich entladende Wasserstoff der Salpetersäure bezw. ihrem Ion einen Teil ihres Sauerstoffes unter Bildung von Wasser und niederer Stickoxyde. Derselbe Vorgang findet natürlich statt, wenn

---

1) Vergl. über einen derartigen Versuch: Ostwald, Elektrochemie, S. 1119 u. 1124. (Leipzig 1896.)

2) Vergl. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie S. 508. (Stuttgart 1898.)

wir — nach Ersatz der Zinkelektrode durch eine Platinanode — die Reduktion der Salpetersäure „elektrolytisch", mittels der elektromotorischen Kraft einer äußern Stromquelle vollziehen.

Der Fall bietet ein Beispiel der eben gekennzeichneten elektrischen Reduktionen komplizierterer Art, die Gegenstand dieses Berichtes sein sollen.

Die elektrische Reduktion gewisser anorganischer Oxydationsmittel, wie der Superoxyde, der Salpetersäure, Chromsäure usw. ist frühzeitig beachtet worden. Die Tatsache, daß Wasser bezw. wässerige Lösungen erst bei Anwendung einer bestimmten elektromotorischen Kraft dem Strome einen dauernden Durchgang — unter Abscheidung gasförmigen Wasserstoffes und Sauerstoffes — gestatten, veranlaßte Schönbein [1]) an die Kathode oxydierend wirkende Substanzen zu bringen. Er erreichte damit das beabsichtigte Resultat: Verminderung der sich dem Stromdurchtritte entgegenstellenden Kraft — der Polarisation — durch Oxydation des diese bedingenden Wasserstoffs.

Man benutzte die Wirkung solcher Oxydationsmittel, die Polarisation an der Kathode zu vermindern — Depolisatoren — zum Aufbaue galvanischer Ketten, die im Gegensatze zum Voltaelemente ihre elektromotorische Kraft längere Zeit konstant behalten. Salpetersäure, Chromsäure, Chlorkalk, Mangansuperoxyd usw. wurden so verwendet. Daß Zusatz von Reduktionsmitteln zu einer Platinanode in analoger Weise depolarisierend wirkt, war ebenfalls bekannt, und daß man schließlich galvanische Ketten lediglich aus Elektroden eines einzigen Metalles z. B. Platin bilden könne, deren eine in ein Reduktionsmittel, die andere in ein Oxydationsmittel taucht, war ebenfalls, sogar schon lange vor Schönbein durch Davy [2]) 1801, später von Arrot [3]) erkannt worden.

Die weitere Untersuchung dieser „Oxydations-Reduktions-Ketten" ruhte dann völlig, bis Bancroft [4]) 1892 sie wieder aufnahm.

Der größere Teil eingehender studierter elektrischer Reduktionsvorgänge im erläuterten engeren Sinne gehört dem Gebiete der organischen Elektrochemie an. Der Grund ist leicht verständlich. Die in den meisten Fällen nicht ionisierten und oft so ungemein komplizierten Verbindungen des Kohlenstoffs können nur selten bei der

---

1) Poggendorffs Annalen **57**, 35, 1842.

2) Nicholsons Journal **5**, 341, 1801.

3) Philosophical Magazine **22**, 427, 1843; Ostwalds Elektrochemie, S. 1075. (Leipzig 1896.)

4) Zeitschrift f. physikal. Ch. **14**, 226, 1894.

Einwirkung des elektrischen Stromes in der einfachen Art der Bildung, Entladung oder des Zusammentrittes ihrer Ionen reagieren.

Wiewohl schon Kolbe [1]) hierher gehörige Beobachtnngen gemacht hatte und es seither nicht an Versuchen gefehlt hat, die Reduktions- und Oxydationswirkung des elektrischen Stromes zu Synthesen der organischen Chemie zu benutzen, so setzte doch eine ernstlichere Bearbeitung dieses Gebietes erst im letzten Dezennium des verflossenen Jahrhunderts ein.

Das hauptsächlichste Interesse wandte sich der elektrischen Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen, besonders des Nitrobenzols zu, die eine sehr umfassende Bearbeitung fand.[2])

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. **69**, 257, 1849.

2) Die elektrische Reduktion des Nitrobenzols und der aromatischen Nitrokörper behandeln die Arbeiten von:

Häußermann, Chem. Ztg. **1893**, 129 u. 209; Ztschr. f. angewandte Ch. **1901**, 380.
Elbs, Chem. Ztg. **1893**, 209; Journ. f. prakt. Ch. **43**, 39, 1891; Ztschr. f. Elektroch. **2**, 473, 1895, ibid. **4**, 499, 1898.
Elbs und Kopp, Ztschr. f. Elektroch. **5**, 108, 1898.
Elbs und Schwarz, ibid. **5**, 113, 1898.
Elbs und Silbermann, ibid. **7**, 589, 1901.
Elbs und Brand, ibid. **8**, 788, 1902.
Elbs und Wohlfart, ibid. **8**, 789, 1902.
Elbs und Kremann, ibid. **9**, 416, 1903.
Elbs und Wogrinz, ibid. **9**, 428, 1903.
Löb, Ztschr. f. Elektroch. **2**, 533, 1895: **3**, 471, 1896; **4**, 428, 1897: **5**, 456, 1898; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2037, 2201, 1898; D. R.-P. 102891; Ztschr. f. Elektr. **6**, 441, 1899; Ztschr. f. phys. Ch. **34**, 641, 1900; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2329, 1900; D. R.-P. 116467, 1900; Ztschr. f. Elektr. **7**, 598, 1901; D. R.-P. 122046, 1901; Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 110, 385, 1902, (zusammenfassende Besprechung).
Löb und Moore, Ztschr. f. Elektroch. **9**, 753, 1903.
Löb und Moore, Ztschr. f. physikal. Ch. **47**, 418, 1904.
Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1844, 1893; **27**, 1927, 1894; **29**, 3034, 3037, 3040, 1896.
Gattermann und Koppert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2810, 1893.
Noyes und Clement, ibid. **26**, 990, 1893.
Noyes und Dorrance, ibid. **28**, 2349, 1895.
Voigt, Elektroch. Ztg. **1**, 162, 1897.
Möller, Ztschr. f. Elektrochemie **5**, 463, 1898.
Rohde, ibid. **7**, 328, 338, 1901.
Klappert, ibid. **8**, 791, 1902.
Böhringer & Söhne, D. R.-P. 116942, 1900, 117007, 121835, 123813, 1901, 127815, 130742, 1902.

Minder zahlreich sind die Versuche zur elektrischen Reduktion bei anderen Gruppen der organischen Chemie.[1])

Die Reduktion einiger anorganischer „Depolisatoren“ ist in letzter Zeit ebenfalls eingehender studiert worden.[2])

---

Chilesotti, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 768, 1901.

Haber, Ztschr. f. Elektroch. **4**, 506; **5**, 47, 1898; Ztschr. f. angew. Ch. **1900**, (433); Ztschr. f. physik. Ch. **32**, 193, 1900.

Haber und Schmidt, ibid. **32**, 271, 1900.

Haber und Ruß, ibid. **47**, 257, 277, 1903.

Ruß, ibid. **44**, 633, 1903.

Goldschmidt, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 263, 1900.

1) Über die elektrische Reduktion von Pyridinen und Chinolinen vergl.:

Ahrens, Ztschr. f. Elektroch. **2**, 578, 1895.

Von ungesättigten Säuren:

C. Marie, Comptes rendus de l'Acad. des sciences **136**, 1331, 1903.

Von Carbonylgruppen:

Tafel, Ann. der Chemie u. Pharm. **301**, 285, 1898 (Strychnin).

Baillie und Tafel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 68, 3194, 3206, 1899 (Xanthinbasen).

Tafel, **33**, 2209, 2224, 1900; **36**, 219, 1903; Ztschr. f. phys. Ch. **34**, 187, 1900.

Elbs, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 653, 1901 (Ketone).

Elbs und Brand, ibid. **8**, 783, 1902 (Ketone).

Kauffmann, ibid. **2**, 365, 1895 (Benzaldehyd).

Von Fettsäurenitrilen:

Ahrens, ibid. **3**, 99, 1896.

Von Chinon:

Haber und Ruß, Ztschr. f. physik. Ch. **47**, 294, 1903.

Ruß, ibid. **44**, 710, 1903.

Von Indigo:

Goppelsroeder. Chemiker-Ztg. **1893**, 17.

Binz, Ztschr. f. Elektroch. **5**, 5, 103, 1898.

Binz und Rung, Ztschr. f. angew. Ch. **1899**, 409.

Binz und Hagenbach, Ztschr. f. Elektroch. **6**, 261, 1899.

vergl. auch Haber, Ztschr. f. physik. Ch. **32**, 258, 1900.

2) Die elektrische Reduktion der Salpetersäure behandeln:

Ulsch, Ztschr. f. Elektroch. **3**, 546, 1897.

Tafel, Ztschr. f. anorg. Ch. **31**, 289, 1902.

Nitrate und Nitrite:

E. Müller, Ztschr. f. anorg. Ch. **26**, 1, 1900.

E. Müller und Weber, Ztschr. f. Elektroch. **9**, 955, 1904.

W. J. Müller, ibid. **9**, 978, 1904.

Suler, Ztschr. f. Elektroch. **7**, 831, 1901.

Die Versuche zur Reduktion mittels der Elektrizität bewegen sich auf dem Gebiete der organischen Chemie zunächst vornehmlich in rein chemischer Richtung. Durch geeignete Wahl des Lösungsmittels, der Elektroden, Temperatur und Stromdichte sind präparative Verfahren ausgearbeitet worden.

Die Reduktion des Nitrobenzols lieferte infolge der großen Mannigfaltigkeit seiner Reduktionsprodukte und deren technischer Bedeutung besonders reiches Material.

Die weitgehendste Reduktion tritt in saurer Lösung auf.

---

Chlorate, Bromate, Jodate:

Förster, Ztschr. f. Elektroch. **4**, 386, 1897.

Voege, The Journ. of physic. Ch. **3**, 577, 1899.

Burrons, ibid. **6**, 417, 1902.

Brochet, Compt. rend. de l'Acad. des sciences **136**, 155, 1903.

E. Müller, Ztschr. f. anorg. Ch. **26**, 1, 1900; Ztschr. f. Elektroch. **7**, 398, 1900; **8**, 909, 1903.

Chromsäure:

Street, D. R.-P. 109824, 1900.

Hypochlorit:

Ruß, Ztschr. f. physik. Ch. **44**, 697, 1903.

Sulfite:

Elbs und K. Becker, Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 361, 1904; Frank, D. R.-P. 125207.

Schwefelmetalle:

Bernfeld, Ztschr. f. physik. Ch. **25**, 46, 1898.

Weightmann, The Journ. of Physic. Ch. **7**, 18, 1903.

Allgemeines über die elektrische Reduktion bringen besonders die Abhandlungen von:

Löb, Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen. 2. Aufl. Halle 1899.

E. Müller, Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation. Ztschr. f. anorg. Ch. **26**, 1, 1901.

Löb, Elektrolytische Darstellung der Zwischenprodukte der Farbstoffabrikation. Ztschr. f. Farben- und Textilchemie, **1**, 110, 385, 1902.

Haber, Über die elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten. Ztschr. f. physik. Ch. **32**, 193, 1900.

Haber und Ruß, Über die elektrische Reduktion. Ztschr. f. physik. Ch. **47**, 257, 1903.

Ruß, Über Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bei elektrischen Reduktionen und Oxydationen. Ztschr. f. physik. Ch. **44**, 641, 1903.

Elbs, Über die Bedeutung der Elektrolyse für die präparative-organische Chemie, Ztschr. f. Elektroch. **9**, 727, 1903.

Buchner, Die Bedeutung der Elektrochemie für die organische Technik. Ztschr. f. Elektroch. **9**, 728, 1903.

Die höchste Reduktionsstufe, das Anilin, entsteht nach Voigt[1]) als Hauptprodukt bei Benutzung von wenig verdünntem Eisessig als Elektrolyt, ebenso nach Löb[2]) in konzentrierter Salzsäure.

Benutzt man nach Elbs[3]) ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure, so entsteht neben Anilin in großer Menge *p*-Amidophenol.

In wenig verdünnter reiner Schwefelsäure wird nach Gattermann[4]), sowie Noyes und Clement[5]), letzteres allein gebildet, in ganz konzentrierter Schwefelsäure entsteht die Sulfosäure des *p*-Amidophenols.

In verdünnter alkoholisch-schwefelsaurer Lösung erhielt Häußermann[6]) neben *p*-Amidophenol hauptsächlich Benzidin und Azoxybenzol.

Das *p*-Amidophenol verdankt seine Bildung der Umlagerung aus $\beta$-Phenylhydroxylamin, das, wie Haber[7]) nachwies, stets als Zwischenprodukt der Reduktion auftritt. In Lösungsmitteln, in denen die Geschwindigkeit dieser Umlagerung diejenige der weitern Reduktion zu Anilin übertrifft, wird das *p*-Amidophenol Hauptprodukt.

Das Azoxybenzol, das in verdünnter alkoholischer Lösung auftritt, entspringt der Wechselwirkung zwischen ebenfalls intermediär gebildetem Nitrosobenzol und $\beta$-Phenylhydroxylamin, seine weitere Reduktion führt zum Hydrazobenzol, das durch Umlagerung in saurer Lösung Benzidin gibt.

Es gelingt aber auch in verdünnter schwefelsaurer Lösung glatt zum Anilin zu gelangen, und zwar dann, wenn man als Kathoden bestimmte Metalle wählt, z. B. Zink oder Kupfer. In diesem Falle erreicht man also anscheinend eine Beschleunigung der Anilinbildung an der Elektrode gegenüber den beiden andern Reaktionen (Umlagerung des $\beta$-Phenylhydroxylamins, Bildung von Azoxybenzol aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol).

Diese interessante Erscheinung des Einflusses des Elektrodenmateriales auf den Reduktionsvorgang ist noch in zahlreichen anderen Fällen beobachtet worden und soll später besprochen werden. Bei Verwendung von Kupferkathoden soll es auch in alkalischer Lösung gelingen, die Reduktion des Nitrobenzols zum Anilin glatt durchzu-

1) l. c. S. 174.
2) Ztschr. f. Elektroch. 5, 456, 1898.
3) Ztschr. f. Elektroch. 2, 472, 1895.
4) l. c. Seite 174.
5) l. c. Seite 174.
6) l. c. Seite 174.
7) Vergl. Ztschr. f. physik. Ch. 32, 271, 1900.

führen und dieser Prozeß soll durch Kombination mit der anodischen Hypochloriterzeugung technische Wichtigkeit besitzen.[1]) Doch scheint die technische Durchführung immer noch Schwierigkeiten zu bieten.

In den technischen Großbetrieb ist bisher nur die Darstellung von *p*-Amidophenol durch elektrische Reduktion des Nitrobenzols übergegangen. Die Ursache der Bevorzugung dieses Prozesses liegt darin, daß man *p*-Amidophenol auf diese Art ohne das *o*-Amidophenol erhält, das bei chemischer Reduktion stets neben der *p*-Verbindung entsteht. Beide Verbindungen werden von der Farbstofftechnik in wechselnden Verhältnissen verlangt und die gesonderte elektrolytische Darstellung der einen erlaubt diesem Umstande Rechnung zu tragen.

Bei der Elektrolyse mit Platinkathoden erhielten Häußermann[2]) sowie Elbs[3]) in alkoholisch-alkalischer Lösung Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzol und nur geringe Spuren Anilin.

Benutzung von Natriumazetat als Elektrolyt und Nickeldrahtnetz als Elektrode führt nach Elbs[4]) glatt zum Azobenzol.

Löb[5]) reduziert an einer Quecksilberkathode in alkalischer Lösung, säuert dann an und überführt nun das gebildete Azoxy- und Azobenzol über Hydrazobenzol in Benzidin.

Die Aufklärung des Verlaufes der chemischen Reaktion bei der Nitrobenzolreduktion ist Haber[6]) zu verdanken. Er wies nach, daß als primäre Reduktionsstufen stets Nitrosobenzol und *β*-Phenylhydroxylamin gebildet werden, aber meßbare Konzentrationen ohne geeignete Vorkehrungen nicht erreichen können, da sie sofort weiter verändert werden.

In verdünnter essigsaurer[7]), besonders ferner in amoniakalischer[8]) Lösung ist *β*-Phenylhydroxylamin an Platinelektroden in guter Ausbeute zu erhalten.

Durch direkte weitere Reduktion des *β*-Phenylhydroxylamins entsteht das Anilin, während das Azoxybenzol, das weiterhin zu Hydrazobenzol reduziert wird, stets der Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol

1) Böhringer & Söhne, D. R.-P. 130742, 1902, Buchner, l. c. Seite 176.

2) 3) l. c. Seite 174.

4) Ztschr. f. Elektroch. 5, 108, 1898.

5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2329; D. R.-P. 116467, 1900; 122046, 1901.

6) Ztschr. f. Elektroch. 4, 506, 1898; Haber u. Schmidt, l. c. S. 175.

7) Haber, Ztschr. f. Elektroch. 5, 47, 1898.

8) Haber und Schmidt, l. c. (vergl. S. 175).

und $\beta$-Phenylhydroxylamin entstammt. Das Azobenzol endlich ist kein direktes Reduktionsprodukt, sondern entsteht durch die oxydative Einwirkung des Nitrobenzols auf das Hydrazobenzol, oder durch Anhydrisierung des $\beta$-Phenylhydroxylamins.[1]) In saurer Lösung treten hinzu die Umlagerungsprodukte: $p$-Amidophenol, $p$-Phenetidin und Benzidin.

Es erscheint merkwürdig, daß gerade dieser so komplizierte Reduktionsvorgang es ist, bei dem weiterhin erstmals versucht worden ist, in die Dynamik der elektrischen Reduktion einzudringen und wo es gelang, für diese einen mathematischen Ausdruck zu finden, der sich aus den Sätzen der Thermodynamik und der Massenwirkung begründen läßt.

Der Grund für diese Entwicklung liegt eben in der Mehrstufigkeit der Reaktion; denn die Verschiedenartigkeit der Reaktionsprodukte unter verschiedenen Bedingungen führte zur Erforschung dieser Bedingungen und damit zu einem näheren Eindringen in die physiko-chemische Seite des Vorganges.

Zunächst stellte Haber[2]) die Bedeutung des Elektrodenpotentiales für die Entstehung bestimmter Reduktionsstufen fest. Durch „Reduktion mit abgestuftem Kathodenpotential", das heißt, indem er die Potentialdifferenz der Kathode gegen die Lösung — kurzweg das Kathodenpotential genannt — nicht über eine bestimmte Grenze steigen ließ, sondern hier konstant erhielt, gelang es ihm, die Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung bei der Bildung des Azoxybenzols festzuhalten und so dieses Produkt allein zu erhalten.

Dieser Erfolg wurde zum Anlaß, den Gesetzmäßigkeiten nachzuforschen, welche das Elektrodenpotential mit der Stromdichte und den Konzentrationen der beteiligten Stoffe an der Kathode verknüpfen mußten. Geleitet von theoretischen Erwägungen fand Haber[3]) durch eine große Reihe von Messungen an einer in alkoholisch-alkalischer Nitrobenzollösung kathodisch polarisierten Elektrode aus blankem Platinblech, daß zwischen Kathodenpotential und Stromdichte eine logarithmische Beziehung besteht von der Form:

$$E = k \log J - K,$$

wenn $E$ das Kathodenpotential, $J$ die Stromstärke, $k$ und $K$ Konstanten bedeuten.

Eine analoge Formel ergab sich zwischen Potential und Konzen-

1) Haber, Ztschr. f. angewandte Ch. 1900, 433.
2) Ztschr. f. Elektroch. 4, 506, 1898.
3) Ztschr. f. physik. Ch. 32, 193, 1900.

tration des Nitrobenzols, während Stromdichte und Nitrobenzolkonzentration in dem geraden Verhältnisse:

$$\frac{J}{C} = \text{konstant}$$

(wenn $C$ die Konzentration bedeutet) standen.

Die Versuche waren so geleitet, daß die Reduktion des Nitrobenzols glatt zum Azoxybenzol führte und keine stromverbrauchenden Nebenreaktionen, insbesondere keine Wasserstoffentwicklung eintrat, d. h. es wurde bei niederen Stromdichten gearbeitet. Dies war auch deshalb notwendig, um — der experimentell schwierigste Punkt — die Konzentration an der Kathode, an der ja fortdauernd Nitrobenzol verbraucht wird, konstant gleich derjenigen der Gesamtlösung zu erhalten. Es war daher auch für andauerndes Durchrühren des Elektrolyten gesorgt.

Mit verfeinerter Methode sind diese Messungen später von Haber und Ruß[1]) wiederholt, auf andere elektrische Reduktionsvorgänge ausgedehnt und erweitert worden, wobei es, zum Teil mit hoher Genauigkeit gelang, die gleichen und analogen Beziehungen aufzufinden.

Die theoretische Begründung dieser Verhältnisse wird durch die folgenden Betrachtungen erschlossen.

Eine jede Elektrode, die wir in einem wässrigen Elektrolyten kathodisch polarisieren, d. h., mit dem negativen Pole unserer Stromquelle verbinden, können wir als eine Wasserstoffelektrode betrachten, das ist als eine je nach der Größe der polarisierenden Kraft mit Wasserstoffgas in verschiedener Konzentration beladene Metallelektrode. Denn in jedem wässrigen Elektrolyten müssen an der Kathode so lange Wasserstoffionen entladen werden, bis die Konzentration des entstandenen Wasserstoffs der herrschenden Potentialdifferenz entspricht, das heißt, bis das ergochemische Gleichgewicht[2]) herrscht, das der Reaktion entspricht:

$$H^{\cdot} + \Theta \rightleftarrows H.$$

Für eine im ergochemischen Gleichgewichte befindliche Elektrode kann man nun die elektrische Arbeit, also auch die Potentialdifferenz, wie, auf verschiedenen Wegen, van't Hoff und Nernst uns gelehrt haben, mit Hilfe eines Kreisprozesses auf Grund des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ableiten.

1) Ztschr. f. physik. Ch. **47**, 257, 1903.

2) Gleichgewicht zwischen den beteiligten chemischen Massen und den Elektronen.

Bezeichnen wir mit $E$ die Potentialdifferenz an der Elektrode, mit $R$ die Gaskonstante, mit $T$ die absolute Temperatur, mit $F$ das elektrochemische Äquivalent und mit $C_{H^{\cdot}}$ und $C_H$ die Konzentrationen der Wasserstoffionen in der Lösung und des entladenen Wasserstoffs an der Elektrodenfläche, so führt die Berechnung der elektrischen Arbeit für das obige ergochemische Gleichgewicht auf folgende Beziehung zwischen Kathodenpotential und den betreffenden Konzentrationen:

$$E = \frac{RT}{F} \log. \text{nat.} \frac{C_H}{C_{H^{\cdot}}}.$$

Haber nimmt nun an, daß der Wasserstoff an der Elektrode oder auch ein anderer, mit ihm im Gleichgewichte stehender und darum formelmäßig durch ihn ersetzbarer Stoff mit dem reduzierbaren Stoffe $M$ nach den Gesetzen der Reaktionskinetik reagiert. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion, d. h., die Konzentrationsänderung (-verminderung) in der Zeiteinheit $\frac{dC}{dt}$ ergibt sich dann aus der Geschwindigkeitsgleichung des Massenwirkungsgesetzes als proportional dem Produkte der Konzentrationen der reagierenden Stoffe: $C_M \cdot C_H$, falls der Reduktionsprozeß nicht umkehrbar ist (was beim Nitrobenzol zutrifft). Es ist also:

$$-\frac{dC}{dt} = \varkappa\, C_M \cdot C^2{}_H.$$

$\varkappa$ bedeutet die Proportionalitäts-, dies ist Geschwindigkeitskonstante, der Exponent 2 bedeutet, daß im gewählten Falle der Nitrobenzolreduktion 2 Atome Wasserstoff mit je einem Mol des Depolarisators reagieren.

Leitet man nun den elektrischen Reduktionsvorgang so, daß er allein und ausschließlich den durchtretenden Strom verbraucht, schaltet man also alle stromverbrauchenden Nebenreaktionen (Wasserstoffentwicklung, Restströme) durch geeignete Maßnahmen aus, so ist das Maß der Reaktionsgeschwindigkeit nach Faraday in der Stromstärke $J$ gegeben, der sie proportional ist. Es ist also:

$$-\frac{dC}{dt} = c \cdot J.$$

$c$ bedeutet eine Proportionalitätskonstante.

Durch Verbindung dieser und der vorigen mit der erst gegebenen logarithmischen Gleichung folgt mittels einfacher Umformung (Zusammenziehung der Konstanten in eine subtraktive Konstante):

$$E = \frac{RT}{2F} \log. \text{nat.} \frac{J}{C^M\, C_{H^{\cdot}}} - \text{konst.}$$

oder, wenn die Wasserstoffionenkonzentration als konstant angesehen wird:

$$E = \frac{RT}{2F \cdot 0{,}4343} \log. \frac{J}{C_M} - K.$$

Mit dieser Gleichung, welche die schon erwähnten experimentellen Befunde, wie leicht ersichtlich, der Form nach vollkommen deckt, ist die Beziehung zwischen Kathodenpotential, Stromstärke und Konzentration des reduzierbaren Stoffes, sowie der Temperatur gegeben, während die von der jeweiligen Natur und Beschaffenheit der Elektrode, des Depolarisators und Lösungsmittels abhängigen Faktoren in der Konstante $K$ zum Ausdrucke kommen.

Von den beiden Voraussetzungen, auf denen die eben dargelegte Habersche Theorie der elektrischen Reduktion beruht, ist die eine, die Annahme eines ständigen ergochemischen Gleichgewichtszustandes an der Kathode von der Art:

$$H^{\cdot} + \Theta \rightleftarrows H$$

zweifellos nicht anfechtbar, denn bei all den zahllosen Beobachtungen von Ionenreaktionen, bei denen der Vorgang in Abgabe, Aufnahme oder Wechsel elektrischer Ladungen besteht, sind diese Ladungs- und Entladungsvorgänge nie anders als im ergochemischen Gleichgewichtszustande gefunden worden, d. h., die Abgabe oder Aufnahme der elektrischen Ladungen erfolgt stets unmeßbar rasch.

Anders liegt die Sache bezüglich der zweiten Voraussetzung. Die Frage, ob Elektrodenreaktionen, die an einer Grenzfläche verlaufen, den gleichen Gesetzen der Reaktionskinetik gehorchen, die in homogenen Systemen gelten, war zunächst eine offene.

Das Experiment läßt in den bisher untersuchten Fällen auch diese Annahme berechtigt erscheinen, doch mit einer Einschränkung.

Die aus der Haberschen Theorie zu folgernden Beziehungen haben sich am Nitrobenzol und bei den weiteren von Haber und Ruß untersuchten Reaktionen, nämlich der elektrischen Reduktion des $p$-Nitrophenols, des Natriumhypochlorits, der umkehrbaren Reduktion und Oxydation des Chinhydrons durchweg als zutreffend erwiesen, bis auf einen Punkt. Vor den Logarithmus der berechneten Funktionen tritt nicht der Zahlenwert $\frac{RT}{2F\ 0{,}4343}$ $\left(\text{allgemein } \frac{RT}{nF\ 0{,}4343}\right)$ auf, wie ihn die theoretische Gleichung zeigt, sondern ein Wert $x\left(\frac{RT}{2F\ 0{,}4343}\right)$ allgemein $x\left(\frac{RT}{nF\ 0{,}4343}\right)$, wobei $x > 1$ ist und eine Funktion der Beschaffenheit der Elektrode darstellt.

Dieser Faktor $x$ deutet daraufhin, daß der entladene Wasserstoff einen besonderen Widerstand zu überwinden hat, wodurch die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit modifiziert wird.[1])

Außer den eben besprochenen Untersuchungen über die Dynamik der elektrischen Nitrobenzolreduktion liegt eine Studie von H. Goldschmidt[2]) über diesen Gegenstand vor. Bei diesen Versuchen wurden die Potentialdifferenzen gemessen, bei welchen an der Kathode bei Gegenwart von Nitrobenzol Wasserstoffentwicklung eintrat. Da es bei den hohen Stromdichten, die zur Erreichung dieses Punktes angewendet werden müssen, experimentell unmöglich ist, die Nitrobenzolkonzentration an der Kathode konstant zu erhalten, so hängen hierbei die Potentialwerte zugleich von der Geschwindigkeit ab, mit der durch die Rührvorrichtung und die Diffusion neues Nitrobenzol der Kathode zugeführt werden kann. Sichere Schlußfolgerungen konnten daher nicht erlangt werden.

Einige Forscher vertreten neuerdings die Ansicht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit aller chemischen Vorgänge, die sich an Elektroden, ja allgemein an den Grenzflächen heterogener Medien abspielen, unbegrenzt groß sei, d. h., daß daselbst bezüglich aller chemischen Vorgänge dauernd Gleichgewicht herrsche. Der gegenteilige experimentelle Befund sei in allen Fällen nur aus der begrenzten Geschwindigkeit zu erklären, mit der Diffusion und Rührvorrichtungen den reduzierbaren Stoff der Kathode zuführen.

Experimentelle Gründe triftiger Natur liegen bisher für eine solche Auffassung nicht vor, wohl aber für das Gegenteil. So unzweifelhaft es ist, daß eine überaus große Reihe chemischer Reaktionen, in erster Linie, wie schon berührt, diejenigen, welche in einfacher Abgabe, Aufnahme oder Wechsel elektrischer Ladungen bestehen, unbegrenzt rasch verlaufen und zwar gleichgültig, ob sie sich nun an Elektroden oder frei in einer Lösung vollziehen (z. B. Wechselwirkung zwischen ionisierten Salzen), so wenig ist wohl ein Grund zu finden, warum jene andere große Reihe chemischer Reaktionen, von denen wir wissen, daß ihr Verlauf in freier Lösung ein mehr oder weniger langsamer ist, an einer Elektrode sich anders verhalten sollten. Abgesehen hiervon bieten die Untersuchungen von Haber und Ruß eine Reihe experimenteller Nachweise meßbar langsam verlaufender elektrischer Reduktionsvorgänge.

Sonstige theoretische Vorstellungen über elektrische Reduktion,

1) Eingehenderes zu seiner Deutung vergl. Haber und Ruß l. c.
2) Ztschr. f. Elektroch. 7, 263, 1900.

die von verschiedenen Forschern gelegentlich vorgebracht worden sind[1]), können hier übergangen werden, da sie meist nur die Erklärung einzelner Besonderheiten solcher Reduktionen, z. B. der Wirkung des Elektrodenmaterials, bezwecken und im übrigen einwandfreier experimenteller Belege zur Zeit noch entbehren.

Es ist bereits erwähnt worden, daß bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols die Erscheinung zutage trat, daß die Art des Reaktionsverlaufes von der Beschaffenheit, insbesondere vom Materiale der Kathode abhängt. Seitdem Elbs zuerst darauf aufmerksam machte, ist dieser Sache rege Beachtung geschenkt worden, denn die Bedeutung der damit gebotenen Möglichkeit, den Reaktionsverlauf zu beeinflussen, für die präparative Technik war nicht zu verkennen.

So betreffen denn eine Reihe rein wissenschaftlicher Untersuchungen sowohl als auch Patente diesen Gegenstand.[2]) Den Beobachtungen am Nitrobenzol über den Einfluß des Elektrodenmaterials reihten sich solche an andern Reduktionsvorgängen an; so fand man bei der Salpetersäure, beim Salpeter, chlorsauren Salzen, beim Indigo, beim Kaffein und anderen Ketonen, daß die elektrische Reduktion an gewissen Metallelektroden glatt verlief, an anderen kaum stattfand, oder auch daß an verschiedenen Metallen verschiedene Produkte in verschiedenen Verhältnissen auftreten. Auch erwies sich die Struktur sowie Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode von Einfluß. Platiniertes und blankes Platin, gewalztes und galvanisch niedergeschlagenes Metall wirken häufig sehr verschieden.

Aus der Haberschen Theorie der elektrischen Reduktion ist vorauszusehen, daß diese Wirkungen des Elektrodenmateriales Funktionen des Elektrodenpotentiales sein müssen.

Messungen des Kathodenpotentiales unter Anwendung verschiedener Metalle als Elektroden sind von E. Müller[3]) bei der elektrischen Reduktion von Jodat, Bromat, Chlorat, Nitraten, Bichromat, der Salpeter- und salpetrigen Säure, beim Hydrazin und Hydroxylamin ausgeführt

---

1) Vergl. über solche Hypothesen besonders die Seite 176 zitierten Abhandlungen allgemeiner Art, sodann auch bei Tafel, Zts. f. phys. Ch. 34, 187, 1900; Löb und Moore, Zts. f. physik. Ch. 47, 418, 1904 und an anderen Orten mehr.

2) Zusammengestellt bei Ruß, Reaktionshemmungen und Beschleunigungen etc., Zts. f. phys. Ch. 44, 641, 1903; seither sind noch Versuche von Löb und Moore, l. c. mitgeteilt worden.

3) Zts. f. anorg. Ch. 26, 1, 1900.

worden. Müller führte die von ihm beobachteten Unterschiede, welche die Potentialhöhen an verschiedenen Metallen zeigten, auf „Überspannungen“ zurück, die sich darin äußern, daß erst bei einem bestimmten Potentialwerte ein „merklicher“ Strom durch den Elektrolyten gehe und die an den verschiedenen Metallen verschieden wären. Er verglich diese Erscheinung mit der schon früher bekannten analogen Tatsache, daß bei der elektrolytischen Wasserzersetzung das Kathodenpotential, bei welchem Wasserstoff gasförmig zu entweichen beginnt, an verschiedenen Metallen verschieden gefunden worden ist.[1])

Tafel[2]), dem die elektrische Reduktion gewisser schwer reduzierbarer Karbonylgruppen nur an Quecksilber und Bleikathoden, nicht aber an anderen Metallen gelang, sucht die Erklärung darin, daß an den genannten Elektroden die Entstehung der Wasserstoffmolekeln gehemmt sei, infolgedessen die Reduktion bei höherem Potential und daher mit höherer „Reduktionsenergie“ verlaufe.

Daß an gewissen Metallen, an denen die elektrolytische Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs eine Hemmung erfährt, und daher erst bei Anwendung einer höheren Spannung, d. h. bei höherem Elektrodenpotential erfolgt, als an andern Metallen, elektrische Reduktionen erzielt werden können, die sich an jenen andern Metallen nicht vollziehen, ist ohne weitere Annahme unschwer verständlich. Denn die höhere Potentialdifferenz bedeutet ja eine höhere Konzentration des entladenen Wasserstoffs und somit nach dem Massenwirkungsgesetz eine Förderung der Reaktion in der Richtung seines Verbrauches. Doch ist damit das Wesen der eigentümlichen Wirkung des Elektrodenmaterials keineswegs erschöpfend beschrieben. Die Sachlage ist vielmehr, wie besonders aus Untersuchungen von R. Ruß deutlich wird, sehr viel verwickelter.

Indem Ruß[3]) an verschiedenen Metallen und bei verschiedenen Reduktionsvorgängen den Verlauf der Kurven ermittelte, welche die Beziehung der Größen: Potential und Stromstärke (bezw. Konzentration) darstellen, stellte er fest, daß der Einfluß des Materials der Elektrode auf Reaktionen, die sich an ihr abspielen, in zwei scharf unterschiedenen Richtungen sich geltend macht.

In dem einen Falle erfolgt beim Ersatz der Kathode durch eine solche aus anderem Materiale aber von gleicher Größe eine

1) Vergl. besonders Caspari, Zts. f. physik. Ch. 30, 89, 1899.
2) Zts. f. physik. Ch. 34, 187, 1900.
3) l. c. S. 184.

Änderung, die bewirkt, daß wir an dem einen Metalle bei jedem gegebenen Potentialwerte jeweils die $n$ fache Stromstärke aufwenden müssen als an dem andern Metalle zur Erreichung desselben Potentialwertes erforderlich ist. Das bedeutet: es hat sich eine der Stromstärke proportionale Größe geändert. Vergleichen wir die beiden Metalle bei gleichen Stromstärken, so muß sonach die Verschiedenheit ihrer Potentiale dieselbe sein, als wenn wir an einem und demselben Metalle die $n$ fache (bezw. $1/n$ fache) Stromstärke wirken ließen. Man muß daher hier auch dieselben Wirkungen einer Änderung der Triebkraft der Reaktion erwarten, welche an einem und demselben Metalle bei Änderung des Potentiales durch Verwendung größerer oder geringerer Stromdichten auftreten. (Es sei an die oben (Seite 179) erwähnte Reduktion des Nitrobenzols mit „abgestuftem Kathodenpotential" erinnert.)

Die zweite Art, in der sich der Einfluß des Elektrodenmateriales äußert, ist dadurch charakterisiert, daß man an einem Metalle bei jeder gegebenen Stromstärke jeweils ein $n$ fach so hohes Potential findet als bei der gleichen Stromstärke an dem andern Metalle. Es muß sich somit in diesem Falle eine der elektromotorischen Kraft proportionale Größe geändert haben. In diesem Falle entspricht dem höhern Kathodenpotentiale an dem einen Metalle keineswegs eine höhere Triebkraft der Reaktion an diesem Metalle.

Diese beiden unterschiedenen Einflüsse des Kathodenmateriales sind als Änderungen zweier Konstanten faßbar, und zwar die erstere Wirkung als eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit, also auch der der Stromstärke proportionalen Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, die zweite als Änderung einer der elektromotorischen Kraft proportionalen Konstante, die identisch ist mit dem (Seite 182) erwähnten Faktor $x$ der Haberschen Gleichung. In der erstgenannten Wirkung ist also eine (katalytische) Geschwindigkeitsänderung zu erblicken, in der zweiten die Änderung eines besondern Arbeitsaufwandes, der zur Überwindung eines Widerstandes notwendig ist, welcher an den verschiedenen Metallen verschieden groß und dessen Natur noch nicht sicher klargestellt ist.

Diese, je nachdem, hemmenden oder beschleunigenden Wirkungen, welche die Elektrodenreaktionen durch das Elektrodenmaterial erleiden, sind somit zahlenmäßig in den genannten Konstanten, graphisch in der gegenseitigen Lage jener Kurven gegeben. Sie können beide — und dies ist meist der Fall — im selben Sinne wirken, sie können auch in entgegengesetzter Richtung auftreten, so daß die Reaktion gleichzeitig durch den einen Einfluß beschleunigt, durch den andern gehemmt er-

scheint. Das zeigt deutlich, daß es sehr wohl möglich ist, daß man bei mehrstufigen Reaktionen an zwei im Materiale verschiedenen Elektroden selbst bei gleichem Kathodenpotential verschiedene Produkte erhalten kann.

Die messende Verfolgung und Sonderung der beiden Einflüsse kann einigen Aufschluß über die Ökonomie der Verwendung eines bestimmten Kathodenmaterials geben. So zeigte beispielsweise im Falle der Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lösung der Vergleich einer Platin- und einer Goldelektrode, daß die Konstante der Reduktionsgeschwindigkeit am Golde etwa 1000 fach so groß als am Platin war, während der oben berührte Arbeitsverlust nicht sehr verschieden und zwar am Golde geringer war. Die Reduktion an der Goldelektrode erscheint somit vorteilhafter, soweit nicht die Absicht, bestimmte höhere Reduktionsprodukte zu erzielen, andere Gesichtspunkte maßgebend macht, was gleich zu besprechen sein wird.

Man hat die Begünstigung bestimmter Reaktionen durch das Elektrodenmaterial auch allgemein aus katalytischen Wirkungen zu erklären gesucht und dabei naturgemäß an beschleunigende Einflüsse gedacht. Ruß fand nun aber, daß gerade an gewissen unedlen Metallen im Gegensatz zu Platin das Gegenteil, nämlich starke Reaktionshemmungen auftreten. Dieser scheinbare Widerspruch zwischen der Beobachtung energischer Reduktionswirkung an solchen Metallen und der einer Reaktionshemmung ist aber leicht lösbar. Reduziert man z. B. Nitrobenzol einmal an einer Platinkathode, das andere Mal an einer Eisen-, Nickel- oder Zinkkathode gleicher Größe und zwar in allen Fällen mit gleicher Stromstärke, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen gleich — die Entwicklung von Wasserstoff und sonstige Nebenreaktionen seien ausgeschlossen —, das Potential aber an den letztgenannten Kathoden, besonders am Zink ist bedeutend höher als am Platin. Das bedeutet offenbar, daß an diesen Kathoden Hemmungen bestehen, die uns nötigen, höhere elektrische Triebkraft anzuwenden, um die gleiche Reduktionsgeschwindigkeit zu erzielen wie an der Platinkathode. Dann aber kann infolge der höhern Konzentration des entladenen Wasserstoffs das Entstehen der höhern Reaktionsstufen begünstigt werden, was unschwer aus dem Gesetze der Massenwirkung abzuleiten ist.

Durch hemmende Wirkungen auf den Reaktionsverlauf an einer Elektrode kann also das Entstehen bestimmter Produkte begünstigt werden.

Offenbar kann auch durch Hemmung einzelner bestimmter Re-

aktionen der Ablauf anderer bevorzugt oder überhaupt erst ermöglicht werden. Ein solcher Fall liegt wohl in der Begünstigung von Reduktionen an solchen Elektroden vor, an denen die Wasserstoffentwicklung stark gehemmt ist.

Daß endlich Elektrodenreaktionen durch direkte katalytische Beschleunigung seitens des Elektrodenmaterials gefördert werden können, wurde schon besprochen.

Zu erwähnen wäre noch, daß von mehreren Seiten die reaktionsfördernde Wirkung bestimmter Elektroden durch die Zwischenschiebung einer direkten Reduktion durch das Elektrodenmaterial zu deuten versucht worden ist. Doch liegen einwandfreie experimentelle Belege hierfür nicht vor.

Durch die zitierten Arbeiten von Ruß und Haber und Ruß ist noch ein Umstand aufgedeckt worden, der, nachdem ihm schon früher Haber in seinen Untersuchungen am Nitrobenzol begegnet war, sich nunmehr als von hohem Einflusse auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Arbeitsaufwand an der Kathode erwies. Es zeigte sich nämlich, daß die Vergangenheit der Elektrode diese Größen zu beeinflussen vermag, insofern, als man durch geeignete Vorbehandlung der Elektrode mit höheren Strömen dieselbe in einen „aktiveren" Zustand zu versetzen vermag. So konnte Ruß in manchen Fällen, z. B. bei der Nitrobenzolreduktion an Nickelelektroden die Reaktionsgeschwindigkeit auf das mehr als 25 fache ihrer ursprünglichen Größe steigern oder entsprechend das Potential herabdrücken. Die erworbene Aktivität ist instabiler Natur, schwindet allmählich bei starker Minderung des Stromes, mitunter plötzlich bei Unterbrechung desselben.

Überblicken wir die eben geschilderten Erscheinungen, so tritt Eines scharf hervor: Der elektrische Reduktionsvorgang ist im hohen Maße abhängig von der individuellen Beschaffenheit der Kathode, und zwar von Natur und Gefüge des Metalles, aus dem sie gefertigt ist, sowohl als auch von wechselnden Eigenschaften, die ihr durch Einwirkung des elektrischen Stromes gegeben werden.

Eine Reihe von Tatsachen spricht dafür, daß diese eigenartige Wirkung des Stromes — mindestens teilweise — einer Änderung der chemischen Natur der Oberflächenschicht der Kathode entspricht. Durch Untersuchungen, die ihren Ausgang von Beobachtungen nahmen, welche Bredig und Haber[1]) über Veränderungen an kathodisch polari-

1) Ber. d. deutsch. chem Ges. 31, 2741, 1898.

sierten Metallen gemacht hatten, ist von Haber[1]), Sack[2]) und Reuter[3]) nachgewiesen, dass bei der kathodischen Polarisation einer Reihe von Metallen in alkalischer Lösung Alkali-Metalllegierungen von wechselnder Zusammensetzung in der Oberflächenschicht der Elektrode entstehen und verschwinden. In saurer Lösung erfolgt Bildung analoger Wasserstoff-Metallphasen. Die Stabilität dieser Alkali-Metall- und Wasserstoff-Metallphasen ist eine sehr verschiedene und die von der Natur bevorzugte Entstehung labiler Zwischenstufen[4]) führt zu sprungweisen Änderungen des Elektrodenzustandes. Weitere Untersuchungen werden zu entscheiden haben, ob der bei der elektrischen Reduktion beobachtete „Einfluß der Vergangenheit der Elektrode" auf der Bildung solcher Alkali- und Wasserstofflegierungen mit dem Elektrodenmetall beruht.

Wenden wir uns von diesen Ergebnissen der physiko-chemischen Forschung, die zum überaus großen Teile durch das Studium der Nitrobenzolreduktion gewonnen worden sind, zur Besprechung des Reduktionsverlaufes bei andern Nitrokörpern, so finden wir hier ganz analoge Verhältnisse wie beim Nitrobenzol.

In alkalischer Lösung ist die elektrische Reduktion einer großen Reihe von Nitrokörpern von Elbs[5]) untersucht worden. Die Homologen des Nitrobenzols lieferten wie dieses selbst hauptsächlich Azokörper, ebenso die halogenisierten Nitrobenzole, die Nitrobenzol-sulfosäuren -carbonsäuren, -nitrile, die Nitraniline und acylierten Nitraniline.

In saurer Lösung verhalten sich die Homologen des Benzols nach Häußermann[6]) ebenfalls wie dieses bis auf den Umstand, daß sie nicht so leicht zu den betreffenden Anilinen reduzierbar sind. Dagegen gelingt letzteres leicht bei den Sulfosäuren.

Gleichartige Verhältnisse wie beim Nitrobenzol fanden ferner Noyes[7]) sowie Gattermann[8]) bei den verschiedensten substituierten Nitrobenzolen in stark schwefelsaurer Lösung, es entstehen auch hier *p*-Amidophenole. Im Falle die *p*-Stellung besetzt ist, bilden sich

1) Zts. f. Elektroch. 8, 245, 541, 1902.
2) Zts. f. anorg. Ch. 34, 286, 1903.
3) Zts. f. Elektroch. 8, 801, 1902.
4) Vergl. Ostwald, u. a. in „Grundriß der allgemeinen Chemie," Seite 312. (Leipzig 1899.)
5) Zts. f. Elektroch. 7, 133, 141, 1900.
6) l. c. S. 174.
7) l. c. S. 174.
8) l. c. S. 174.

*o*-Amidophenole. So bilden die paranitrierten Aniline und ihre Homologen Körper vom Typus des *p*-Amido-*m*-Oxydialkylanilins, welche mit Aminen zu Oxazinfarbstoffen sich oxydieren lassen.[1]) Auch Nitroverbindungen der Naphthalin- und Chinolinreihe sind mit analogen Resultaten nach der Gattermannschen Methode reduziert worden.

Bemerkenswert ist, daß bei diesen Versuchen stets nur die Nitrogruppe, niemals aber vorhandene Carbonylgruppen, doppelte Bindungen oder Halogengruppen, die durch verschiedene chemische Reduktionsmittel reduziert werden, angegriffen wurden. Die Elektrizität erwies sich hier also — an den verwendeten, Platinelektroden (!) — als ein verhältnismäßig schwaches Reduktionsmittel.

Ungleich den bisher besprochenen Nitrokörpern verhalten sich *o*- und *p*-Nitrophenol. Sie liefern auch in alkalischer Lösung schon bei niederem Kathodenpotential Aminophenole.

Von der physiko-chemischen Seite ist die elektrische Reduktion des *p*-Nitrophenols in alkalischer Lösung von Haber und Ruß an Platinelektroden, von Ruß an Gold-, Silber-, Nickel- und Eisenkathoden studiert worden.

Der Verlauf der Reaktion erwies sich hier, im Gegensatze zur Nitrobenzolreduktion, an den verschiedenen Metallen als nahezu gleichartig. Ebensowenig wurden Aktivierungserscheinungen beobachtet, vielmehr war der Elektrodenzustand in allen Fällen ein äußerst stabiler.

Von elektrischen Reduktionsreaktionen in andern Gruppen der organischen Chemie sei die Wasserstoffanlagerung an Pyridin erwähnt. Ahrens[2]) führte dieselbe in 10 prozentiger Schwefelsäure an einer Bleikathode mit etwa 95 Proz. der theoretischen Ausbeute an Piperidin durch. Gleichartig verhielt sich das Pikolin. Chinolin und Chinaldin hingegen wurden — ebenso behandelt — nicht völlig hydriert, sondern zum größten Teile nur in Dihydroprodukte überführt.

Von C. Marie[3]) ist durch elektrische Reduktion die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Säuren ausgeführt worden. So wurden die Akonitsäure, die Zimtsäure in die entsprechenden gesättigten Säuren überführt. Als Kathode wurde Quecksilber verwendet, die Lösung schwach sauer gehalten.

Die elektrische Reduktion von Carbonylgruppen, besonders Ketongruppen gelang in fast allen untersuchten Fällen nur oder doch

---

1) D. R.-P. 47375, 75260, 77806, 78829, 80978, 81621, 81625.
2) l. c. S. 175.
3) l. c. S. 175.

am besten an Quecksilber- und Bleikathoden. Hauptsächlich hat Tafel[1]) Methoden auf diesem Gebiete ausgearbeitet; so für die Reduktion des Kaffeins und anderer Purine, des Strychnins und einer Reihe anderer Ketonkörper. Es wurde in stark schwefelsaurer Lösung (bis 70 Proz. $H_2SO_4$) an Bleikathoden gearbeitet. Die Reduktion dieser schwer reduzierbaren Substanzen verlief unter diesen Umständen sehr glatt. Anwesenheit geringer Mengen fremder Metalle, die sich auf der Kathode niederschlugen, konnte die Reaktion erheblich beeinträchtigen oder verhindern.

Die elektrochemische Reduktion von Ketonen hat ferner Elbs[2]) studiert. Er arbeitete teils in schwach alkalischer, teils in schwach schwefelsaurer alkoholischer Lösung ebenfalls an Bleikathoden. In alkalischer Lösung lieferte die elektrische Reduktion dieselben Produkte wie die chemische Reduktion mit Natrium oder Zinkstaub. In schwefelsaurer Lösung wurden stärkere Reduktionswirkungen beobachtet. Die Ausbeute betrug in manchen Fällen bis zu 90 Proz. der Theorie.

Mehrfach und schon seit längerer Zeit ist die Überführung von Indigo in Indigweiß durch elektrische Reduktion angestrebt worden.[3]) Indigo wird an Platinkathoden in der Kälte in alkalischer Lösung nicht reduziert. In der Wärme erfolgt Reduktion, doch tritt leicht weitergehende Veränderung ein. Hingegen gelang Binz die Reduktion auch bei gewöhnlicher Temperatur an einer Zinkkathode. Die technische Durchführbarkeit der elektrolytischen Indigoküpe ist indes noch nicht erreicht worden.

Spezielles Interesse vom physiko-chemischen Standpunkte bietet die Reduktion des Chinons bezw. Chinhydrons. Sie ist bisher der einzige erforschte Fall einer umkehrbaren Reaktion nichtionisierter Kohlenstoffverbindungen, deren Ablauf sich auf elektrischem Wege und zwar so leiten läßt, daß die freie Energie der Reaktion in vollkommener Weise in der elektromotorischen Kraft zum Ausdrucke gelangt. Mit andern Worten: wir können diese Reaktion zum Aufbaue galvanischer Ketten verwenden, die analog dem eingangs gewählten Beispiele des Daniellelementes umkehrbar sind und bei ihrer Betätigung eine elektrische Arbeit liefern, deren Größe uns bei idealem Ablauf das genaue Maß der durch die Reaktion zur Auslösung gelangenden osmotischen und chemischen Arbeiten ist. Nach einer berühmten

1) l. c. S. 175.
2) l. c. S. 175.
3) Literatur vergl. Seite 175.

Formel van't Hoffs sind uns diese Arbeitsgrößen rechnerisch zugänglich.

Nicht bei allen chemischen Vorgängen, die unter Abgabe oder Aufnahme elektrischer Energie verlaufen, ist jener Energieumsatz quantitativ und berechenbar. Die Bedingung hierfür ist vielmehr, daß der Vorgang umkehrbar und somit einem Gleichgewichtszustande zugänglich sei. Indem wir durch eine seiner elektromotorischen Kraft gleiche aber entgegengesetzte äußere elektromotorische Kraft ihn im ergochemischen Gleichgewichte halten, ist uns mit der Größe dieser Kraft die Größe der elektrischen Energie gegeben, die er zu liefern vermag. Wir setzen diese Größe dem gleich, was wir die freie Energie des Vorganges nennen.

Derartige reversible Vorgänge sind unter den anorganischen Reaktionen zahlreich. Der Grund liegt in der speziell bei den Ionenreaktionen hohen Geschwindigkeit ihres Ablaufes, wodurch die rasche Einstellung des Gleichgewichtes ermöglicht wird, sowie in der Einfachheit dieser Reaktionen. Bei Beteiligung nichtionisierter und besonders der komplizierten organischen Stoffe ist die Einstellung des Gleichgewichtes in den meisten Fällen eine viel langsamere, in anderen Fällen erfolgen Nebenvorgänge. Bei der Mehrzahl dieser Reaktionen ist uns daher ein Gleichgewichtszustand überhaupt nicht bekannt, wir nennen sie „nicht umkehrbar".

Die Reduktion des Chinons zu Hydrochinon und die Rückoxydation dieses zu Chinon ist nun eine umkehrbare Reaktion, deren Gleichgewicht sich sehr prompt einstellt. Bringt man in eine alkoholisch-schwefelsaure Lösung der beiden Reaktionsteilnehmer Chinon und Hydrochinon[1]) ein Platinblech, so kann man diese Elektrode mit einer beliebigen andern kombinieren und durch eine äußere elektromotorische Kraft den Vorgang in der einen oder andern Richtung lenken, Chinon reduzieren oder Hydrochinon oxydieren.

Die Beziehungen zwischen Elektrodenpotential, Stromstärke, Konzentration der Reaktionsteilnehmer, Temperatur und den spezifischen anderen Einflüssen lassen sich für den Verlauf einer solchen umkehrbaren elektrischen Reduktion bezw. Oxydation in ganz derselben Art theoretisch begründen, wie dies bezüglich der (nicht umkehrbaren) Nitrobenzolreduktion von Haber geschehen und oben (Seite 180) dar-

1) Es wurde die Molekularverbindung dieser beiden Komponenten, das Chinhydron verwendet, das, wie Haber und Ruß nachwiesen, in der Lösung in seine Komponenten gespalten ist.

gelegt worden ist. Eine Verschiedenheit von der dort abgeleiteten Formel ergibt sich nur aus der Verschiedenheit der Geschwindigkeitsgleichung einer umkehrbaren Reaktion. Bei einer solchen setzt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Differenz zweier entgegengesetzter Geschwindigkeiten zusammen und ihre Gleichung lautet:

$$-\frac{dC}{dt} = \varkappa_a C_{Ch} \cdot C^2_{H.} - \varkappa_b C_{HCh}$$

wobei $C_{Ch}$ und $C_{HCh}$ die Konzentration von Chinon und Hydrochinon, $\varkappa_a$ und $\varkappa_b$ die Geschwindigkeitskonstanten bezeichnen. Verwendet man diese Gleichung zur Ableitung der Haberschen Formel in derselben Art wie früher dargelegt, so erhält man die Gleichung:

$$E = \left(\frac{RT}{2F0,4343}\right) \log \frac{J + \varkappa C_{HCh}}{C_{Ch}} \pm K$$

als theoretische Formel für den Verlauf einer umkehrbaren elektrischen Reduktion und Oxydation (im vorliegenden speziellen Falle).

Die von Haber und Ruß an der umkehrbaren Chinonhydrochinonelektrode ausgeführten Messungen haben in der Tat die Theorie auch hier bestätigt.

Bemerkenswert ist der Befund von Ruß, daß sowohl die Reduktion des Chinons wie die Oxydation des Hydrochinons an Goldelektroden gleicherweise eine erhebliche Beschleunigung erfahren. Man wird daraus schließen dürfen, daß es sich hierbei um einen typisch katalytischen Einfluß handelt, d. h. um einen Einfluß, der die Reaktion gleicherweise nach beiden Seiten beschleunigt, also das Gleichgewicht nicht verschiebt.

Von elektrischen Reduktionen anorganischer Stoffe bietet Interesse diejenige der Salpetersäure. Diese wird bekanntlich als Depolarisator im Grove- und Bunsenelemente benutzt, wobei als Reduktionsprodukte Stickoxyde auftreten Ebenso wird sie bei der Elektrolyse an einer Platinkathode in Stickoxyde übergeführt. Setzt man aber Kupfersalz der Lösung zu, so daß Kupfer auf der Elektrode niedergeschlagen wird, so erfolgt die Reduktion der Salpetersäure glatt zu Ammoniak. (Ulsch.[1])

E. Müller fand auch an Zinkelektroden starke Ammoniakbildung. Tafel[2]) gelang es, Salpetersäure an Kupferelektroden ebenfalls zu Ammoniak, an Quecksilberkathoden hingegen glatt zu Hydroxylamin zu reduzieren.

---

1) l. c. S. 175.
2) l. c. S. 175.

Letztere Reaktion wird technisch durchgeführt.

Interessant ist die Rolle, welche die salpetrige Säure bei der Reduktion der Salpetersäure an Platin, z. B. im Groveelemente, spielt [1]. Verdünnte reine Salpetersäure depolarisiert sehr langsam und das Potential einer Platinelektrode liegt daher in einer solchen stark nach der kathodischen Seite zu, die elektromotorische Kraft einer Grovekette mit verdünnter reiner Salpetersäure ist also eine geringe. Sowie indes kleine Mengen salpetriger Säure auftreten oder zugesetzt werden, erfolgt sofort eine bedeutende Beschleunigung der Reaktion, das Elektrodenpotential ändert sich entsprechend und und die elektromotorische Kraft der Grovekette steigt. Durch Zusatz von Permanganat, Wasserstoffsuperoxyd oder Harnstoff, welche die salpetrige Säure beseitigen, kann wieder der alte Zustand hergestellt werden. Die salpetrige Säure übt also hier eine ähnliche beschleunigende Wirkung, wie mitunter das Material der Elektrode.

Von E. Müller[2]) ist die Reduktion des Salpeters[3]) an verschiedenen Metallen studiert worden. Es ergab sich, daß Nitrit an Zink und Eisen leichter reduziert wird als Nitrat, also bei der elektrischen Reduktion des Salpeters mit solchen Metallkathoden nicht bestehen bleiben kann. An blanken Platinelektroden hingegen wurde Nitrit in größeren Mengen gebildet, doch auch reichlich Ammoniak. An schwammigen Kupferelektroden entsteht nach Müller und Weber[4]) bei niedrig gehaltenem Kathodenpotential nur Nitrit, nach W. J. Müller[5]) liefern amalgamierte Kupferelektroden die besten Resultate. Die Wirkung der Kupferelektroden erklären Müller und Weber als katalytische Beschleunigung der Nitratreduktion durch das Kupfer, was sie experimentell durch Schütteln von Nitrat- und Nitritlösungen mit Kupferschwamm zu bestätigen suchten.

Während somit in saurer Lösung das Kupfer nach Ulsch sowie Tafel die Ammoniakbildung begünstigt, scheint es nach den Versuchen von Müller und Weber in alkalischen Lösungen im Gegenteil das Entstehen oder Bestehenbleiben der niedrigeren Reduktionsstufe, des Nitrits zu erleichtern.

Die elektrische Reduktion chlorsaurer Salze zu Chloriden in

---

1) Ihle, Zeitsch. f. physik. Ch. **19**, 577, 1896.
2) l. c. S. 175.
3) Vergl. auch Haber und Moniotte, Zts. f. Elektroch. **8**, 551, 1902.
4) l. c. S. 175.
5) l. c. S. 175.

neutraler bezw. alkalisches Lösung gelang Förster[1]) an Eisenelektroden Burrons[2]) sowie Brochet[3]) an Kupferkathoden, nicht aber an andern Metallen. Ähnlich konnte Voege[4]) in saurer Lösung Chlorat an Zink und Kadmium, nicht aber an Platinelektroden reduzieren.

Studien über die elektrische Reduktion des Natriumhypochlorits rühren von Ruß[5]) her.

Das Hypochlorit ist bekanntlich ein sehr starkes Oxydationsmittel. Man könnte nun erwarten, daß es sich an einer Kathode sehr rasch reduzieren würde und auch aus der Einfachheit des Vorganges, $NaOCl + 2H^{\cdot} + 2\theta = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O$ und der geringen Molekulargröße der beteiligten Stoffe auf eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit schließen.

Das Experiment erwies das gerade Gegenteil. Dem Reduktionsverlauf stellen sich an der Hypochloritelektrode so starke Hemmungen entgegen, daß eine jede Verstärkung des hindurchgesandten Stromes ungemein große Steigerungen der Spannung erfordert.

So überraschend dies auf den ersten Blick scheint, so ist es doch durchaus nicht unverständlich, es wäre sogar zu vermuten aus — der Existenz des Hypochlorits. Eine Natriumhypochloritelektrode, d. h., ein Platinblech, das in Natriumhypochloritlösung taucht, besitzt ein bedeutend höheres Oxydationspotential als eine Sauerstoffelektrode, d. h. ein mit Sauerstoffgas von Atmosphärendruck beladenes platiniertes Platinblech. Setzt man ein galvanische Kette aus einer Hypochlorit- und einer Sauerstoffelektrode zusammen, so müßte dieselbe so arbeiten, daß an einem Pole Hypochlorit zu Chlorid reduziert, am andern Pole Sauerstoff entwickelt wird und die Kette sollte uns so lange Strom liefern bis die Konzentration des Hypochlorits so weit gesunken ist, daß die Potentiale der Hypochlorit- und der Sauerstoffelektrode die gleichen geworden sind. Vollziehen wir anderseits den Vorgang nicht auf elektrischem Wege, sondern tauchen wir das sauerstoffbeladene Platinblech direkt in die Hypochoritlösung, so sollte sich diese ebenso freiwillig zersetzen.

In der Tat findet auch nach Versuchen von Ruß eine geringe derartige Zersetzung der Hypochloritlösung unter Sauerstoffentwicklung statt, wenn man sie mit platiniertem Platin im dunkeln lange stehen

1) l. c. S. 176.
2) l. c. S. 176.
3) l. c. S. 176.
4) l. c. S. 176.
5) l. c. S. 176.

läßt. Aber diese Selbstreduktion des Hypochlorits ist trotz der erheblichen Spannkraft der Reaktion eine äußerst langsame und erreicht erst nach mehreren Tagen meßbare Größe. So muß man also schließen, daß sich starke Hemmungen dem Ablaufe der Reaktion entgegenstellen und es kann uns nicht Wunder nehmen solchen Reaktionshemmungen auch bei der elektrischen Reduktion des Hypochlorits zu begegnen.[1])

Den starken Hemmungen dieses Reduktionsvorganges entsprechen äußerst markante Aktivierungserscheinungen, die man durch geeignete Behandlung der Kathode mit starken Strömen erzielt (vergl. S. 188). Vermindert man auf diese Art die Reaktionshemmung, so entspricht der Reduktionsverlauf der Haberschen Formel, die sich also auch in diesem eigenartigen Falle als zutreffend erwiesen hat.

Eine besondere Art von Reaktionshemmung, die ebenfalls die Reduktion des Hypochlorits betrifft, ist von Imhoff[2]) und E. Müller[3]) beobachtet worden. Durch Zusatz geringer Mengen von Chromat wurde die Reduktion an der Kathode auf eine minimale Größe herabgedrückt. Müller führt diese Wirkung auf die Bildung einer Art Diaphragma von ausgeschiedenem Chromoxyd zurück, das sich auf der Kathode niederschlägt.

Eines elektrischen Reduktionsverfahrens auf anorganischem Gebiete sei hier noch gedacht, das die Überführung von schwefligsauren in unterschwefligsaure Salze bezweckt.

Elbs und Becker[4]) reduzierten bei Luftabschluß mit Diaphragma und Kathode von Platinnetz. Der Prozeß, der anfangs — bei 2,5 Ampère pro qdm — glatt verläuft, wird im Fortgange der Elektrolyse durch

1) Die gleichen Schlußfolgerungen gelten für alle Oxydationsmittel, deren Oxydationspotential das des Sauerstoffs bei Atmosphärendruck übertrifft und anderseits für solche Reduktionsmittel, die ein höheres Reduktionspotential als der Wasserstoff aufweisen.

Galvanische Ketten, die eine höhere elektromotorische Kraft besitzen als sie der Kraft der Wasserzersetzung, dies ist der Knallgaskette (1,08 Volt) entspricht, können offenbar nur bestehen zufolge hemmender Einflüsse, die das Entstehen oder Entweichen der beiden oder doch eines der beiden gasförmigen Zersetzungsprodukte des Wassers hintanhalten. Beispiele solcher „überspannter" Ketten sind der Bleiakkumulator, das Bunsenelement und viele andere.

2) D. R.-P. 110, 505, 1898, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 86, 1900.

3) Zeitschr. f. Elektroch. 5, 469, 1899, 8, 909, 1903; Zeitschr. f. anorg. Ch. 26, 1 1900.

4 l. c. S. 176.

zunehmende Bildung von Thiosulfat gestört. Eine technische Verwertung käme daher nur für die Gewinnung verdünnter Lösungen unterschwefligsaurer Salze in Betracht, während die Darstellung fester Salze im Gegensatze zu den Angaben von Frank[1]) nicht gelingt.

Die Schilderung des heutigen Standes unserer Kenntnisse von den elektrischen Reduktionsvorgängen, die hier zu geben versucht worden ist, läßt erkennen, daß sie in ihrer übergroßen Mehrheit Forschungen der jüngsten Zeit, der letzten 10 Jahre entstammen. Die Hoffnungen, die besonders die Technik der organischen Chemie auf diese Reaktionen setzte, haben sich vorerst nur zum geringen Teile erfüllt. Als man anfänglich hauptsächlich mit Platinkathoden arbeitete, erwies sich der elektrische Strom als ein recht schwaches Reduktionsmittel, das auch in Bezug auf die Einheitlichkeit der Wirkung in den meisten Fällen mit den rein chemischen Reduktionsmitteln nicht konkurrieren konnte.

Seither hat man gelernt ein Mittel zu benutzen, das uns ermöglicht das Reduktionspotential der Kathode zu steigern und bestimmte Reaktionen zu begünstigen, — die geeignete Wahl des Elektrodenmaterials.

Der wichtigen und zum Teil technischen Erfolge, die uns diese Erkenntnis gebracht hat, ist gedacht worden.

Es ist vorauszusehen, daß die Vertiefung unserer Kenntnisse von den Faktoren, die das Potential der Elektrode bestimmen, neue Erfolge zeitigen wird.

---

1) l. c. S. 176.

Rumburg, Juli 1904. (Eingegangen 30. Juli 1904.)

# Literatur der Elektronik.

---

## I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

### 1. Allgemeines über Ionen.

**E. Lecher,** Über Elektronen. 55. Ber. d. Lese- u. Redehalle d. deutschen Studenten in Prag **1903**, 3—19. Prag 1904.

**P. R. Heyl,** A résumé of our knowledge of the physical properties of current-bearing matter. Journ. Frankl. Inst. **157**, 201—212, 1904.

**J. J. Thomson,** Electricity and matter. London, Constable 1904, 172 S.

### 2. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

**C. T. R. Wilson,** The condensation method of demonstrating the ionisation of air under normal conditions. Phil. Mag. **7**, 681—690, 1904.

**A. Pochettino** und **A. Sella,** Sulla conduttività dell' aria atmosférica in recipienti chiusi. Rend. Linc. **13**, 550—559, 1904.

**K. Kaehler,** Über die durch Wasserfälle erzeugte Leitfähigkeit der Luft. Diss. Kiel 1904, 34 S.

**F. Pacini,** Intorno alla elettrizzazione prodotta per gorgoglio d'aria in acqua impura per sostanze diverse. Rend. Linc. **13**, 559—567, 1904.

**G. Moreau,** Sur l'ionisation thermique des vapeurs salines. Compt. rend. **138**, 1268—1269, 1904.

**F. Merritt** und **O. M. Stewart,** On the conductivity produced in rarefied gases by an incandescent kathode. Phys. Rev. **18**, 239—255, 1904.

### 3. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

**G. Mie,** Der elektrische Strom in ionisierter Luft in einem ebenen Kondensator. Ann. d. Phys. **13**, 857—889, 1904.

**E. Marx,** Über die Flammenleitung. Phys. Zeitschr. **5**, 298—300, 1904.

**G. Moreau,** Sur l'ionisation thermiques des vapeurs salines. Compt. rend. **138**, 1268—1269, 1904.

### 4. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

**C. Klüpfel**, Untersuchung des Überganges elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen. Diss. Marburg 1904. 42 S.

**S. N. Taylor**, Potential phenomena in vacuum tubes during the production and interruption of electrical discharge. Phys. Rev. **18**, 321—438, 1904.

**K. Przibram**, Über das Leuchten verdünnter Gase im Teslafeld. Ann. d. Phys. **14**, 328—342, 1904.

**H. Pellat**, Explication des colorations diverses que présente un même tube à gaz raréfié. Compt. rend. **138**, 1206—1208, 1904.

**A. Afanassieff** und **E. Lopuchin**, Electrostatic capacity of tubes filled with exhausted Gases. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 617—634, 1904.

**D. M. Sokoltzow**, Discharges in air at normal pressure and the influence of radium. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 25—38, 1904.

**J. Stark** und **L. Cassuto**, Der Lichtbogen zwischen gekühlten Elektroden. Phys. Zeitschr. **5**, 264—269, 1904.

**L. Cassuto**, Der Lichtbogen zwischen Quecksilber und Kohle. Phys. Zeitschr. **5**, 263—264, 1904.

**A. P. Will**, The conduction of electricity in mercury vapor. Phys. Rev. **18**, 319—320, 1904.

**P. C. Hewitt**, Experiments showing the action of a magnet upon the mercury arc. Science **19**, 543, 1904.

**C. D. Child**, The Hall effect in the electric arc. Phys. Rev. **18**, 370—371, 1904.

**H. Paweck**, Eine neue Quecksilberbogenlampe mit automatischer Zündung. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 297—300, 1904.

**P. L. Mercanton**, Sur l'arc voltaique triphasé. Arch. de Gen. **17**, 517 bis 525, 1904.

**P. E. Shaw**, On the sparking distance between electrically charged surfaces. Proc. Roy. Soc. **73**, 337—342, 1904.

**B. Eginitis**, Sur l'état microscopique des poles et les spectres des décharges. Compt. rend. **138**, 1208—1210, 1904.

**F. Ritter**, Über das Funkenpotential in Chlor, Brom und Helium. Ann. d. Phys. **14**, 118—128, 1904.

**J. Semenov**, Recherches experimentales sur l'étincelle électrique. Thèse, 101 S. Paris, Gauthier-Villars, 1904.

**A. Stefanini** und **L. Magri**, Azione del radio sulla scintilla elettrica. Rend. Linc. **13**, 268—271, 1904.

**K. Krogh**, Das Gesetz der elektrischen Durchschläge. Elektrot. Zeitschr. **25**, 289—290, 1904.

**K. Simons**, Die Dämpfung elektrischer Schwingungen durch eine Funkenstrecke. Ann. d. Phys. **13**, 1044—1053, 1904.

### 5. Elektrische Strahlen.

**H. Mayer**, Die neueren Strahlungen. Kathoden-, Kanal-, Röntgenstrahlen und die radioaktive Selbststrahlung (Becquerelstrahlen). 65 S. Mähr.-Ostrau, Papauschek, 1904.

**F. Neesen,** Kathoden- und Röntgenstrahlen, sowie die Strahlung aktiver Körper. 240 S. Wien und Leipzig 1904.

**F. Neesen,** Über die Frage der gegenseitigen Beeinflußung von Kathodenstrahlen. Verh. 75. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, Kassel 1903, **2**, 40, 1904.

**F. Paschen,** Über die durchdringenden Strahlen des Radiums. Ann. d. Phys. **14**, 164—171, 1904.

**F. Paschen,** Über die Kathodenstrahlen des Radiums. Ann. d. Phys. **14**, 389—405, 1904.

**H. A. Wilson,** The nature of the $\alpha$-rays emitted by radioactive substances. Nat. **70**, 101, 1904.

**J. Tafel,** Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd II. Ann. d. Phys. **14**, 206—207, 1904.

## 6. Molekulare Kräfte an Gasionen (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation).

**C. T. R. Wilson,** The condensation method of demonstrating the ionisation of air under normal conditions. Phil. Mag. **7**, 681—690, 1904.

**C. Barus** und **A. E. Watson,** On the denucleating effect of rotation in case of air stored over water. Sill. Journ. **17**, 392—394, 1904.

## 7. Die Ionen in Metallen.

**W. Sutherland,** The electric origin of rigidity and consequences. Phil. Mag. **7**, 417—445, 1904.

**A. Sturm,** Der spezifische elektrische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient bei Aluminium-Zinklegierungen von verschiedenem Mischungsverhältnis. Diss. Rostock 1904. 88 S.

**G. Großmann,** Über die Beziehung zwischen dem thermischen Leitungsvermögen und der elektrischen Leitungsfähigkeit von reinen Metallen und Legierungen. Mitt. Phys. Ges. Zürich 1904, 5—12.

**F. E. Smith,** On the construction of some mercury standards of resistance, with a determination of the temperature coefficient of resistance of mercury. Proc. Roy. Soc. **78**, 239—243, 1904.

**F. Hirschson,** Thermoelektrische Kräfte in einem erwärmten Drahte. Elektrot. Zeitschr. **25**, 289, 1904.

**C. Déguisne,** Über thermoelektrische Versuche. Elektrot. Zeitschr. **25**, 423 bis 424, 1904.

**E. G. Bausenwein,** Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur. Wien. Anz. 1904, 131.

**S. C. Laws,** The Thomson effect in alloys of bismuth and tin. Phil. Mag. **7**, 560—578, 1904.

## 8. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

**W. v. Nicolajew,** Der experimentelle Nachweis des elektrischen Feldes im Innern von in Elektrolyte tauchenden Isolatoren; kontinuierliche Rotation des Isolators in vorgeschriebenem Sinne. Phys. Zeitschr. **5**, 203—205, 1904.

**H. A. Jackson,** Thermo-chemistry of electrolytic dissociation. Chem. News **89**, 202, 1904.

**J. L. R. Morgan** und **C. W. Kanolt,** On the combination of a solvent with the ions. Science **19**, 698—699, 1904.

**G. Bredig,** Über amphotere Elektrolyte. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 234 bis 235, 1904.

**P. Dutoit,** Conductibilité, dissociation et propriétés des électrolytes dans les dissolvants autres que l'eau. Journ. chim. phys. **1**, 617—656, 1904.

**R. Hosking,** The electrical conductivity and fluidity of solutions. Phil. Mag. **7**, 469—484, 1904.

**W. A. Plotnikow,** Das elektrische Leitvermögen der Lösungen in Brom. Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 220—236, 1904.

**H. C. Jones,** The significance of the maximum in the conductivity curves at high temperatures. Amer. Chem. Journ. **31**, 584—585, 1904.

**J. Kraemer,** Beitrag zur Kenntnis der Leitfähigkeit molybdänsaurer und wolframsaurer organischer Komplexe. Diss. Münster 1904, 46 S.

**A. A. Noyes** und **W. D. Coolidge,** The electrical conductivity of aqueous solutions at high temperatures. Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 134 bis 170, 1904.

**C. Klüpfel,** Untersuchung des Übergangs elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen. Diss. Marburg 1904. 42 S.

## 9. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

**E. Warburg,** Über die Ursache des Voltaeffektes. Nach Versuchen des Herrn Greinacher. Berl. Ber. **1904**, 850—855.

**W. Sutherland,** The electric origin of rigidity and consequences. Phil. Mag. **7**, 417—444, 1904.

**D. Tommasi,** Über die Umwandlung von thermochemischer Energie in galvanische Energie oder elektromotorische Kraft. Elektrochem. Zeitschr. **11**, 7—9, 1904.

**G. Rosset,** Ein Normalelement für technische Laboratorien. Zentralbl. f. Akk.-Techn. **5**, 86—87, 97—98, 1904.

**E. G. P. Bousfield,** Versuche mit einem neuen Primärelemente. Zentralbl. f. Akkum. **5**, 98, 1904.

**H. T. Barnes** und **S. B. Lucas,** On the Weston cell. Journ. phys. chem. **8**, 196—207, 1904.

**H. Ley** und **Ch. Heimbucher,** Über die Quecksilberionen-Konzentration in der Kalomelelektrode und die Löslichkeit des Kalomels. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 301—303, 1904.

**Th. Wulf,** Über den Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektroden. Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 87—96, 1904.

**G. Beilby,** Electromotive force between two phases of the same metal. Nat. **70**, 11, 1904.

**L. Marino,** Über das elektromotorische Verhalten des Vanadins. Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 152—169, 1904.

**E. Rothé,** Polarisation des électrodes de mercure. Ann. chim. phys. **1**, 434 bis 435, 1904.

**J. Billitzer,** Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen (IV. Mitteilung). Wien. Anz. **1904**, 91—91.

**J. Billitzer,** Kontaktelektrische Studien III. Über den Ursprung der Elektrizitätserregung bei Berührung. Wien. Anz. **1904**, 133.

**F. Krüger,** Zur Theorie der Elektrokapillarität und der Tropfelektroden. Gött. Nachr. **1904**, 33—48.

**A. Baudouin,** Osmose électrique dans l'alcool méthylique. Compt. rend. **138**, 898—900, 1165—1166, 1904.

# II. Optik der Elektronen.

## 10. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

**W. Wien,** Über die Differentialgleichungen der Elektrodynamik für bewegte Körper. Verh. 75. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, Kassel 1903, **2**, 33—35, 1904.

**H. A. Lorentz,** Electromagnetic phenomena in a system moving with any velocity smaller than that of light. Proc. Amsterdam **6**, 809—831, 1904.

**J. Larmor,** On the intensity of the natural radiation from moving bodies and its mechanical reaction. Phil. Mag. **7**, 578—586, 1904.

**J. Larmor,** On the ascertained absence of effects of motion through the äther, in relation to the constitution of matter, and on the Fitz Gerald-Lorentz-hypothesis. Phil. Mag. **7**, 621—925, 1904.

**A. Sommerfeld,** Zur Elektronentheorie. I. Allgemeine Untersuchung des Feldes eines beliebig bewegten Elektrons. Gött. Nachr. **1904**, 99—130.

**M. Abraham,** Zur Theorie der Strahlung und des Strahlungsdruckes. Ann. d. Phys. **14**, 236—287, 1004.

**E. Cohn,** Antikritisches zu Herrn W. Wiens „Differentialgleichungen der Elektrodynamik für bewegte Körper". Ann. d. Phys. **14**, 208, 1904.

**W. Sutherland,** The electric origin of rigidity and consequences. Phil. Mag. **7**, 417—444, 1904.

**G. Picciati,** Sull' influenza dei dielettrici solidi sul campo magnetico generato dalla convezione elettrica. Rend. Linc. **13**, 226—232, 1904.

**G. Picciati,** Flusso di energia e radiazione nel campo elettromagnetico generato dalla convezione el ettrica. Rend. Linc. **13**, 384—392, 1904.

**J. B. Whitehead,** Magnetische Wirkung elektrischer Verschiebung. Phys. Zeitschr. **5**, 300—302, 1904.

**N. Vasilesco-Karpen,** Recherches sur l'effet magnétique des corps électrisés en mouvement. Thèse, 120 p. Paris, Gauthier-Villars, 1904.

**A. Eichenwald,** Über die magnetischen Wirkungen bewegter Körper im elektrostatischen Felde. Ann. d. Phys. **13**, 919—943, 1904.

## 11. Dielektrizität und Magnetismus.

**O. J. Vonwiller,** A contribution to the study of the dielectric constant of water at low temperatures. Phil. Mag. **7**, 655—662, 1904.

**J. Móscicki,** Studien über die Durchbruchsfestigkeit der Dielektrika. Krak. Anz. **1904**, 42—45.

**J. Móscicki** und **Altenberg,** Über dielektrische Verluste in Kondensatoren unter der Einwirkung von Wechselströmen. Krak. Anz. **1904**, 46—49.

**M. Cantone,** Sulle recenti ricerche di elettrostrizione. N. Cim. **7**, 126 bis 137, 1904.

**L. T. More,** Critical review of electrostriction. El. World **43**, 127—130, 1904.

**G. Piccioti,** Sull' influenza dei dielettrici solidi sul campo magnetico generato dalla convezione elettrica. Rend. Linc. **13**, 226—232, 1902.

**R. Gans,** Nachtrag zu meiner Arbeit: Die ponderomotorischen Kräfte, welchen ein homogenes Dielektrikum in einem elektromagnetischen Felde unterworfen ist. Phys. Zeitschr. **5**, 192, 1904.

**J. Busch,** Permanente Magnete. Elektrot. Zeitschr. **25**, 309, 1904.

**R. Hiecke,** Permanente Magnete. Elektrot. Zeitschr. **25**, 394—395, 1904.

**G. E. Allan,** On the magnetism of basalt and the magnetic behaviour of basaltic bars when heated in air. Proc. Phys. Soc. **19**, 1—20, 1904.

**Ch. Maurain,** Étude et comparaison des procédés de réduction de l'hystérésis magnétique. Compt. rend. **138**, 751—754, 1904.

**G. W. Walker,** On stresses in a magneto-static field. Phil. Mag. **7**, 399 bis 402, 1904.

**W. S. Franklin,** Demonstration of magnetostriction. Nat. **69**, 581—582, 1904.

**M. Cantone,** Influenza della magnetizzazione sulla torsione del ferro e del nichel. Rend. Lomb. **37**, 435—449, 1904.

**F. Koláček,** Einfache Herleitung der Formeln für die Deformation eines ferromagnetischen Drahtes im Magnetfelde. Ann. d. Phys. **14**, 177 bis 181, 1904.

**H. Nagaoka,** Demonstration of magnetostriction by means of capillary ripples. Nat. **69**, 487—488, 1904.

**H. Gerdien,** Über den Einfluß der Torsion auf das magnetische Moment zirkular-magnetisierter Nickel- und Eisendrähte. Ann. d. Phys. **14**, 51 bis 86, 1904.

**A. Gray** und **A. Wood,** On the effect of a magnetic field on the rate of subsidence of torsional oscillations in wires of nickel and iron, and the changes produced by drawing and annealing. Proc. Roy. Soc. **73**, 286—291, 1904.

## 12. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

**H. Eisler,** Das Gesetz der Helligkeitszunahme leuchtender Körper mit der Temperatur. Elektrot. Zeitschr. **25**, 443, 1904.

**E. Rasch,** Die gesetzmäßige Abhängigkeit der photometrischen Gesamthelligkeit von der Temperatur leuchtender Körper. Ann. d. Phys. **14**, 193—203, 1904.

**F. Jablonski,** Bemerkungen über das Gesetz der Helligkeitszunahme leuchtender Körper mit steigender Temperatur. Elektrot. Zeitschr. **25,** 374 bis 375, 1904.

**M. Abraham,** Zur Theorie der Strahlung und des Strahlungsdruckes. Ann. d. Phys. **14,** 236—287, 1904.

**P. Drude,** Zur Theorie des Lichtes für aktive Körper. Gött. Nachr. **1904,** 1—8.

**M. Planck,** Über die Extinktion des Lichtes in einem optisch homogenen Medium von normaler Dispersion. Berl. Ber. **1904,** 740—750.

**M. Iklé,** Über das ultrarote Absorptionsspektrum einiger organischer Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **5,** 271—277, 1904.

**E. Zschimmer,** Über neue Glasarten von Ultraviolettdurchlässigkeit. Verh. 75. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, Kassel 1903, **2,** 43—44, 1904.

**C. Klein,** Über einen Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung bei Vesuvian. Berl. Ber. **1904,** 653—658.

**A. Pflüger,** Die Absorption von Quarz, Kalkspat, Steinsalz, Flußspat, Glyzerin und Alkohol im äußersten Ultraviolett. Phys. Zeitschr. **5,** 215—216, 1904.

**C. K. Edmunds,** The metallic reflection of selenium. Phys. Rev. **18,** 193 bis 229, 1904.

**J. W. Gifford** und **W. A. Shenstone,** The optical properties of vitreous silica. Proc. Roy. Soc. **73,** 201—208, 1904.

**L. H. Siertsema,** Investigation of a source of errors in measurements of magnetic rotations of the plane of polarisation in absorbing solutions. Proc. Amsterdam **6,** 760—763, 1904.

**A. Leick,** Über künstliche Doppelbrechung und Elastizität von Gelatineplatten. Ann. d. Phys. **14,** 139—152, 1904.

**L. N. G. Filon,** Note on the measurement of the dispersion of double refraction in strained glass. Proc. Cambr. Soc. **12,** 337, 1904.

**L. N. G. Filon,** On the variation with wave-length of the double refraction in strained glass. Proc. Cambr. Soc. **12,** 313—337, 1904.

**F. Braun,** Herstellung doppelt brechender Körper aus isotropen Bestandteilen. Phys. Zeitschr. **5,** 199—203, 1904.

**L. Natanson,** Remarques sur les travaux de M. Zaremba rélatifs à la théorie de la double refraction accidentelle dans les liquides. Krak. Anz. **1904,** 103—113.

**C. Zakrewski,** Sur la position des axes optiques dans les liquides déformés. Krak. Anz. **1904,** 50—56.

**J. Kossonogoff,** Antwort auf eine Berichtigung des Herrn N. J. Kusnezow zu dem Artikel: Optische Resonanz. Phys. Zeitschr. **5,** 192, 1904.

### 13. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

**E. L. Nichols** und **E. Merritt,** Studies in luminescence. Phys. Rev. **19,** 355—365, 1904.

**E. Goldstein,** Über diskontinuierliche Leuchtspektra fester organischer Körper. Verh. D. Phys. Ges. **6,** 156—170, 1904.

**E. Goldstein,** Über die Emissionsspektra aromatischer Verbindungen. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 185—190, 1904.

**R. Meyer,** Fluoreszenz und chemische Konstitution. Verh. 75. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, Kassel 1903, **2**, 78—80, 1904.

**H. Baumhauer,** Beobachtungen über das Leuchten des Sidot-Blendeschirmes. Phys. Zeitschr. **5**, 289, 1904.

**C. Gutton,** Action des oscillations hertziennes sur des sources de lumière peu intenses. Compt. rend. **138**, 963—965, 1904.

**C. Gutton,** Action des champs magnétiques sur les sources lumineuses peu intenses. Journ. de Phys. **3**, 341—345, 1904.

**A. de Hemptinne,** A propos de l'action du magnétisme sur la phosphorescence. Compt. rend. **138**, 754—755, 1904.

**G. Berndt,** Die Einwirkung von Selenzellen auf die photographische Platte. Phys. Zeitschr. **5**, 289—290, 1904.

**E. van Aubel,** Sur quelques corps impressionnant la plaque photographique. Compt. rend. **138**, 961—963, 1904.

**E. Bichat,** Sur quelques faits nouveaux observés au moyen d'un écran phosphorescent. Compt. rend. **138**, 1254—1257, 1904.

**R. Blondlot,** Recherches sur les rayons *N*. Journ. Phys. **3**, 257—268, 1904.

**R. Blondlot,** Actions comparées de la chaleur et des rayons *N* sur la phosphorescence. Compt. rend. **138**, 665, 1904.

**C. C. Schenck,** Blondlots *N*-rays. Nat. **69**, 486—487, 1904.

**A. Charpentier,** Renforcement spécifique de la phosphorescence par les extraits d'organes, dans l'exploration physiologique. Compt. rend. **138**, 919—920, 1904.

**A. Charpentier,** Généralisation par les voies nerveuses de l'action des rayons *N* appliqués sur un point de l'organisme. Compt. rend. **138**, 715—717, 1904.

**A. Charpentier,** Actions électives de plusieurs parties du corps sur certains écrans phosphorescents. Compt. rend. **138**, 772—774.

**A. Charpentier** und **E. Meyer,** Émission de rayons *N* dans les phénomènes d'inhibition. Compt. rend. **138**, 832—833, 1904.

**A. Charpentier,** Sur une preuve physique de l'adaptation entre les agents naturels et leurs organes percepteurs. Compt. rend. **138**, 1282—83, 1904.

**A. Charpentier,** Oscillations nerveuses étudiées à l'aide des rayons *N* émis par le nerf. Compt. rend. **138**, 1121—1123, 1904.

**A. Colson,** Sur l'application des rayons Blondlot à la Chimie. Compt. rend. **138**, 902—904, 1904.

**A. Colson,** Sur l'origine des rayons Blondlot dégagés pendant les réactions chimiques. Compt. rend. **138**, 1098—1099, 1904.

**J. Becquerel,** Action des anesthésiques sur les sources de rayons *N*. Compt. rend. **138**, 1159—1161, 1904.

**J. Becquerel,** Sur le rôle des rayons *N* dans les changements de visibilité des surfaces faiblement éclairées. Compt. rend. **138**, 1204—1206, 1904.

**J. Becquerel** und **A. Broca,** Modifications de la radiation des centres nerveux sous l'action des anesthésiques. Compt. rend. **138**, 1280 bis 1282, 1904.

**M. Lambert** und **E. Meyer**, Action des rayons *N* sur des phénomènes biologiques. Compt. rend. **138**, 1284—1285, 1904.

**J. Meyer**, Sur le pouvoir pénétrant des rayons *N* émis par certaines sources et leur emmagasinement par diverses substances. Compt. rend. **138**, 896—897, 1904.

**D'Arsonval**, Remarques à propos de communications de M. A. Charpentier et des revendications de priorité aux quelles elles ont donné lieu. Compt. rend. **138**, 884—885, 1904.

**H. Bagard**, Sur le pouvoir rotatoir naturel de certains corps pour les rayons *N*. Compt. rend. **138**, 686—688, 1904.

**J. M. de Lépinay**, Sur la possibilité de montrer par un phénomène de contraste l'action objective des rayons *N* sur le sulfure de calcium luminescent. Compt. rend. **138**, 798—799, 1904.

**J. G. Mc Kendrik** und **W. Colquhoun**, The Blondlot or *N*-rays. Nat. **69**, 534, 1904.

**A. Broca**, Quelques points de technique pour l'examen des organes au moyen des rayons *N*. Premiers résultats rélatifs à l'étude du cerveau. Compt. rend. **138**, 1161—1163, 1904.

**A. Broca** und **A. Zimmern**, Étude de la moelle épinière au moyen des rayons *N*. Compt. rend. **138**, 1239—1241, 1904.

### 14. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

**H. Nagaoka**, Kinetics of a system of particles illustrating the line and the band spectrum and the phenomena of radioactivity. . Phil. Mag. **7**, 485 bis 504, 1904.

**W. Sutherland**, The electric origin of rigidity and consequences. Phil. Mag. **7**, 417—444, 1904.

**H. Pellat**, Explication des colorations diverses que présente un même tube à gaz raréfié. Compt. rend. **138**, 1206—1208, 1904.

**K. Przibram**, Über das Leuchten verdünnter Gase im Teslafeld. Ann. d. Phys. **14**, 378—383, 1904.

**B. Eginitis**, Sur l'état microscopique des poles et les spectres des décharges. Compt. rend. **138**, 1208—1210, 1904.

**G. A. Hemsalech**, On the spectrum of the glow discharge at atmospheric pressure. Mem. Manchester Soc. **48**, Nr. X, 11 S., 1904.

**F. Sanford**, Some further observations on the radiation produced in an alternating condenser field. Science **19**, 544, 1904.

**Th. Indrikson**, Über das Spektrum der Emanation. Phys. Zeitschr. **5**, 214 bis 215, 1904.

**C. Runge** und **J. Precht**, Über das Funkenspektrum des Radiums. Ann. d. Phys. **14**, 418—422, 1904.

**G. Berndt**, Bemerkung zu der Abhandlung: J. M. Eder und E. Valenta, Das ultraviolette Funken- und Bandenspektrum des Schwefels. Ann. d. Phys. **13**, 1078—1079, 1904.

**Ch. Fabry**, Sur les raies satellites dans le spectre du cadmium. Compt. rend. **138**, 854—856, 1904.

**H. Ramage,** On the distribution and spectra of metallic vapours in electric sparks. Proc. Cambr. Soc. **12,** 350—353, 1904.

**M. Hamy,** Sur le spectre du zinc. Compt. rend. **138,** 959—961, 1904.

**M. Reinganum,** Über eine mögliche Beziehung der Serienspektren zum Atomvolumen. Phys. Zeitschr. **5,** 302—303, 1904.

**H. W. Morse,** Spectra from the Wehnelt interrupter. I. Astrophys. Journ. **19,** 162—186, 1904.

**W. E. Adeney,** On photographs of spark-spectra from the 21,5 feet Rowland spectrometer. Roy. Dublin Soc., 19. April, 1904.

**R. A. Houston,** Some spectroscopic notes. Phil. Mag. **7,** 456—457, 1904.

**J. Barnes,** On the analysis of bright spectrum lines. Phil. Mag. **7,** 485 bis 504, 1904.

**K. Ångström,** Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Ozons. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **1,** 347—353, 1904.

**L. Magri,** Relazione fra l'indice di refrazione e la densità dell' aria. N. Cim. **7,** 81—108, 1904.

**C. Schaefer,** Über das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure. 16 S. Breslau, Habil. 1904.

### 15. Röntgenstrahlen.

**B. Walter,** Magnetische Ablenkungsversuche mit Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **14,** 99—105, 1904.

**Ch. G. Barkla,** Energy of secondary Röntgen radiation. Phil. Mag. **7,** 543 bis 560, 1904.

**B. Walter,** Über die Färbungen stark gebrauchter Röntgenröhren. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **7,** 6 S., 1904.

**D'Arsonval,** Dispositif permettant de rendre identiques les tubes à rayons *X*. Compt. rend. **138,** 1142—1145, 1904.

## III. Chemische Elektronik.

### 16. Atom- und Valenzlehre.

**W. Sutherland,** The dielectric capacity of atoms. Phil. Mag. **7,** 402 bis 405, 1904.

**D. J. Mendelejeff,** Versuch einer chemischen Auffassung des Weltäthers. Naturw. Rundschau **19,** 273—275, 289—291, 1904.

**H. Moissan,** Nouvelles recherches sur la densité du fluor. Compt. rend. **138,** 728—732, 1904.

**R. Meyer,** Fluoreszenz und chemische Konstitution. Naturw. Rundschau **19,** 171—173, 1904.

**R. Abegg,** Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **39,** 330—38, 1904.

**G. B. Frankforter,** The theory of valence. Science **19,** 445—446, 1904.

**J. E. Teeple,** Werners theory of valence and the constitution of compounds. Science **19**, 446—447, 1904.

**W. Ostwald,** Elements and compounds. Journ. Chem. Soc. **85**, 506—522, 1904.

**W. A. Tilden,** The specific heats of metals and the relation of specific heat to atomic weight. Part III. Proc. Roy. Soc. **78**, 226—227, 1904. Phil. Trans. **203**, 139—149, 1904.

**C. Runge,** Über die spektroskopische Bestimmung des Atomgewichts. Verh. 75. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, Kassel 1903, **2**, 73—74, 1904.

**M. Reinganum,** Über eine mögliche Beziehung der Serienspektren zum Atomvolumen. Phys. Zeitschr. **5**, 302—303, 1904.

**J. Koppel,** Die allotropen Modifikationen der Elemente. Naturw. Rundschau **19**, 249—151, 261—263, 1904.

**Ch. Baskerville,** The elements, verified and unverified. (Cont.) Chem. News **89**, 162—163, 170—171, 186—187, 194—195, 210, 1904.

**P. Pfeiffer,** Beitrag zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, speziell der ungesättigten Systeme. Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 63—86, 1904.

**W. Sutherland,** The atomic weight of radium. Nat. **69**, 606—607, 1904.

**B. Brauner,** The complex nature of thorium. Nat. **69**, 606, 1904.

**S. Tanatar,** Das Atomgewicht des Berylliums. Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 146, 1904.

**S. M. Tanatar,** Atomicity and atomic weight of glucinum. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 82—86, 1904.

**Ph. A. Guye** und **E. Mallet,** Sur les poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène et sur la valeur probable d'un rapport atomique. Compt. rend. **138**, 1034—1037, 1904.

**E. H. Archibald,** A revision of the atomic weight of rubidium. Proc. Chem. Soc. 1904.

**Ph. A. Guye,** Nouvelle méthode pour la détermination exacte du poids moléculaire des gaz permanents; poids atomiques de l'hydrogène, du carbone et de l'azote. Compt. rend. **138**, 1213—1215, 1904.

**G. Urbain** und **H. Lacombe,** Sur la préparation de la samarine et le poids atomique du samarium. Compt. rend. **138**, 1166—1168, 1904.

**E. F. Smith** und **E. F. Exner,** The atomic weight of tungsten. Science **19**, 715—716, 1904.

**Th. W. Richards,** Sources of error in the determination of the atomic weight of nitrogen. Science **19**, 714—715, 1904.

**Berthelot,** Sur l'état du carbone vaporisé. Ann. chim. phys. **2**, 185 bis 192, 1904.

## 17. Katalyse.

**A. Purgotti** und **L. Zanichelli,** Zur Katalyse des Hydrazins. Gaz. chim. ital. **34**, 57—87, 1904.

**F. Plzák** und **B. Hušek,** Die Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 733—739, 1904.

**M. Bodenstein,** Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Stock und

Guttmann über die katalytische Zersetzung des Antimonwasserstoffes. Chem. Ber. 37, 1361—1368, 1904.

V. **Henri**, Expériences de MM Ostwald et Gros sur la photographie par catalyse (catatypie). Journ. de Phys. 3, 355—356, 1904.

J. W. **Mellor** und L. **Bradshard**, Die Kinetik der Zuckerinversionen. Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 353—358, 1904.

G. **Bredig**, Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Nachtrag. Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 368, 1904.

## 18. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

P. **Gerdes**, Der angehende und praktische Elektrochemiker, nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie bearbeitet. 312 S. Leipzig 1904.

F. **Dupré**, Charakteristische Versuche zur Veranschaulichung des Verhaltens und der Wirkungsweise der Ionen. Chem. Ztg. 28, 186, 1904.

J. L. R. **Morgan** und C. W. **Kanolt**, Über die Verbindung der Lösungsmittel mit den Ionen. Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 365—367, 1904.

J. L. R. **Morgan** und C. W. **Kanolt**, On the combination of a solvent with the ions. Science 19, 698—699, 1904.

W. **Löb**, Bemerkung über die Ionenreaktionen in der organischen Chemie. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 367—368, 1904.

W. **Löb**, Die elektrolytische Darstellung von Azofarbstoffen. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 237—238, 1904.

C. J. **Thatcher**, Die elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihr Mechanismus. Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 641—720, 1904.

A. **Frießner**, Über die elektrolytische Oxydation der schwefligsauren Salze und über die elektrochemische Bildung von Dithionat. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 265—289, 1904.

A. **Fontana** und F. M. **Perkin**, The electrolytic oxidation of anthracine. The Electro-Chem. and Metall. 3, 656—663, 1904.

K. **Elbs** und H. **Thümmel**, Anodisches Verhalten von Zinn, Antimon und Wismut. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 364—367, 1904.

K. **Elbs** und K. **Becker**, Versuche zur elektrochemischen Darstellung unterschwefligsaurer (hydroschwefligsaurer) Salze. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 361—364, 1904.

F. **Fischer**, Beiträge zur Kenntnis des anodischen Verhaltens von Kupfer und Aluminium. Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 177—219, 1904.

J. E. **Teeple**, The electrolytic preparation of jodoform from acetone. Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 170—177, 1904.

T. **Ulke**, Die elektrolytische Raffination des Kupfers. Ins Deutsche übersetzt von V. Engelhardt. 152 S. Halle a. S., W. Knapp, 1904.

D. **Tommasi**, Über die Dissoziation des Kupfersulfates und die Zersetzung der Kupferanoden. Elektrochem. Zeitschr. 11, 56—57, 1904.

A. **Brochet** und J. **Petit**, Sur la dissolution électrolytique du platine. Nouveau procédé de préparation des platinocyanures. Compt. rend. 138, 1095—1097, 1904.

**R. Amberg,** Über die elektrolytische Fällung des Palladiums. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 386—387, 1904.

**O. Steiner,** Studien über das sogenannte Glockenverfahren zur Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 317—331, 1904.

**Ch. Cowper-Coles,** Notes on the electro-deposition of cadmium and its alloys. The Electro-Chemist and Metall. **3,** 582—586, 1904.

**H. von Hayek,** Über die Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide. Zeitschr. f. anorg. Chem. **39,** 240—256, 1904.

**E. Goecke,** Notiz über die Elektrolyse des Tetraäthylammoniumjodids. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 249, 1904.

**H. Moissan,** Sur l'électrolyse du chlorure de calcium. Compt. rend. **138,** 1194—1196, 1904.

**A. Brochet** und **J. Petit,** Sur l'électrolyse par courant alternatif. Bull. soc. chim. **31,** 359—367, 1904.

**Berthelot,** Remarques sur l'emploi de courants alternatifs en chimie et sur la théorie des réactions qu'ils déterminent. Compt. rend. **138,** 1130 bis 1133, 1904.

**E. Salm,** Die Bestimmung des *H*-Gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indikatoren. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 341—347, 1904.

**H. N. Mc Coy,** On the ionization constants of phenol-phtalein and the use of this body as an indicator. Amer. Chem. Journ. **31,** 503—521, 1904.

## 19. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

**F. v. Lepel,** Beziehungen zwischen Flammenbogen, Temperatur und Ausbeute an Stickoxyden aus der Luft bei elektrischen Entladungen. Chem. Ber. **37,** 712—719, 1904.

**J. Tafel,** Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd. II. Ann. d. Phys. **14,** 206—207, 1904.

**W. P. Jorissen,** Einiges über Sauerstoffaktivierung und die Hypothese der Elektronen. Chemisch Weekblad **1,** 337—342, 1904.

## 20. Chemische Wirkungen des Lichtes.

**G. Rosset,** Einfluß des Lichtes auf die Schnelligkeit der Formation von Akkumulatorenplatten. Zentralbl. f. Akkum.-Techn. **5,** 85—86, 1904.

**D. Tommasi,** Die Wirkung des Lichtes auf die Geschwindigkeit der Formation von Akkumulatoren. Elektrochem. Zeitschr. **11,** 32—33, 1904.

**V. Schoop,** A propos de la note de M. Tommasi sur l'influence de la lumière sur la formation des accumulateurs au plomb. Éclair. él. **39,** 167—168, 1904.

**J. W. Mellor,** The union of hydrogene and chlorine. VIII. The action of temperature on the period of induction. Proc. Chem. Soc. **20,** 53, 1904.

**J. W. Mellor,** The union of hydrogene and chlorine. IX. Further experiments on the action of light on chlorine. Proc. Chem. Soc. **20,** 53 bis 54, 1904.

**Ch. H. Burgess** und **D. L. Chapman**, Photochemically active chlorine. Proc. Chem. Soc. **20**, 52–53, 1904.

**P. V. Bevan**, The temperature effect in the combination of hydrogen and chlorine under the influence of light. Proc. Cambr. Soc. **12**, 398 bis 405, 1904.

**R. Luther** und **F. Weigert**, Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. I. Anthrazen und Dianthrazen. Berl. Ber. **1904**, 728—839.

**E. van Aubel**, Sur quelques corps impressionnant la plaque photographique. Compt. rend. **138**, 961—963, 1904.

**E. Regener** und **E. Warburg**, Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper. Berl. Ber. **1904**, 849.

# IV. Radioaktivität.

## 21. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie.

**E. Rutherford**, Radioactivity. X u. 399 S. Cambridge, The University Press, 1904.

**K. Hofmann**, Die radioaktiven Stoffe nach dem neuesten Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. 2. Aufl. 76 S. Leipzig, Barth, 1904.

**E. Ruhmer**, Radium und andere radioaktive Substanzen. 51 S. Berlin, Administration der Fachzeitschrift „Der Mechaniker", 1904.

**G. H. Niewenglowski**, Le radium. 100 S. Paris, Mendel, 1904.

**Hammer-Heß**, Il radio, le sue proprietà ed applicazioni. Torino 1904.

**H. Mayer**, Die neueren Strahlungen. 65 S. Mähr. Ostrau, Papauschek, 1904.

**S. R. Bottone**, Radium and all about it. London, Whittaker, 1904.

**P. Besson**, Le radium et la radioactivité. VII u. 173 S. Paris, Gauthier-Villars, 1904.

**F. Soddy**, The evolution of matter as revealed by the radioactive elements. Mem. Manchester Soc. **48**, Nr. VIII, 42 S., 1904. Leipzig, Barth, 1904.

**P. Curie**, Neuere Untersuchungen über Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **5**, 281, 313, 345, 1904.

**A. Debierne**, Le radium et la radioactivité, Rev. gén. scienc. **15**, 11, 60, 1904.

**C. Winkler**, Radioaktivität und Materie. Chem. Ber. **37**, 1655—1662, 1904.

**W. Marckwald**, Über radioaktive Stoffe. Elektr. Zeitschr. **25**, 327—330, 1904.

**H. Nagaoka**, Kinetics of a system of particles illustrating the line and band spectrum and the phenomena of radioactivity. Phil. Mag. **7**, 445 bis 455, 1904.

**A. Reuterdahl**, The radioactive atom. 16 S. Providence, The Franklin Preß Co., 1904.

**J. H. Jeans**, A suggested explanation of radioactivity. Nat. **70**, 101, 1904.

**W. Ramsay**, The source of radium. Nat. **70**, 80, 1904.

**J. Joly**, The source of radium. Nat. **70**, 80, 1904.

**O. W. Richardson**, Radioactivity and the law of conservation of mass. Nat. **69**, 606, 1904.

### 22. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

**F. Paschen,** Über die durchdringenden Strahlen des Radiums. Ann. d. Phys. **14**, 164—171, 1904.
**F. Paschen,** Über die Kathodenstrahlen des Radiums. Ann. d. Phys. **14**, 389—405, 1904.
**J. A. Mc Clelland,** On the penetrating radium radiation Nat. **70**, 119, 1904.
**H. A. Wilson,** The nature of the $\alpha$-rays emitted by radioactive substances. Nat. **70**, 101, 1904.
**J. S. Davis,** Secondary radiations of radium. Nat. **69**, 489, 1904.
**C. Bonacini,** Sull' origine dell' energia emessa dai corpi radioattivi. Rend. Linc. **13**, 466—473, 1904.
**G. B. Pegram** und **H. W. Webb,** Energy liberated by thorium. Science **19**, 826, 1904.

### 23. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

**W. Sutherland,** The atomic weight of radium. Nat. **69**, 606—607, 1904.
**E. Wedekind,** Über die elektrolytische Anreicherung des Radiums in Barium-Radium-Präparaten. Chem. Ztg. **28**, 269—270, 1904.
**W. C. D. Whetham,** The life-history of radium. Nat. **70**, 5, 1904.
**F. Soddy,** The life-history of radium. Nat. **70**, 30, 1904.
**F. H. Glew,** Prüfung von Radiumpräparaten. Pharm. Journ. **18**, 549, 1904.
**St. Meyer** und **E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. Wien. Anz. 1904, 133—135.
**J. Joly,** Behaviour of radium bromide heated to high temperatures on platinum. Nat. **70**, 31, 1904.
**F. Giesel,** Über den Emanationskörper (Emanium). Chem. Ber. **37**, 1696 bis 1699, 1904.
**J. A. Mc Clelland,** On the emanation given off by radium. Phil. Mag. **7**, 355—362, 1904.
**A. Battelli** und **F. Maccarrone,** Se le emanazioni radioattive siano elettrizate. Rend. Linc. **13**, 539—544, 1904.
**Th. Indrikson,** Experiments on the emanation from radium bromide. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 7—13, 1904.
**Th. Indrikson,** Über das Spektrum der Emanation. Phys. Zeitschr. **5**, 214 bis 215, 1904.
**Ch. Baskerville,** Thorium, Carolinium, Berzelium. Science **19**, 699, 1904.

### 24. Radioaktive Umwandlung.

**J. Joly,** The source of radium. Nat. **70**, 80, 1904.
**W. Ramsay,** The source of radium. Nat. **70**, 80, 1904.
**W. C. D. Whetham,** The life-history of radium. Nat. **70**, 5, 1904.
**J. Joly,** Rate of decay of radium. Nat. **70**, 30, 1904.
**F. Soddy,** The life history of radium. Nat. **70**, 30, 1904.
**W. Ramsay** und **F. Soddy,** Further experiments on the production of helium from radium. Proc. Roy. Soc. **73**, 346—358, 1904.

**Th. Indrikson,** Über das Spektrum der Emanation. Phys. Zeitschr. **5**, 214 bis 215, 1904.

**R. Nasini,** Ricerche sulla radioattività in relazione colla presenza dell' elio. Rend. Linc. **13**, 217—218, 367—368, 1904.

**P. Curie** und **J. Danne,** Sur la disparition de l'activité induite par le radium sur les corps solides. Compt. rend. **138**, 683—686, 1904.

**P. Curie** und **J. Danne,** Sur la disparition de l'activité induite par le radium après chauffage des corps activés. Compt. rend. **138**, 748—751, 1904.

## 25. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

**F. S.,** Fluorescent bodies excited by radium. Nat. **69**, 523, 1904.

**G. F. Kunz,** Exhibition and demonstration with radium of 1800000 activity and actinium of 10000 activity and their action upon minerals and gems. Science **19**, 699, 1904.

**W. Ackroyd,** The action of radium rays on the halides of the alkali metals and analogous effects produced by heat. Chem. News **89**, 246, 1904.

**J. H. Fenton,** On decomposition of hydrogen peroxide under the influence of radium bromide, Nat. **69**, 527, 1904; Proc. Roy. Soc. **12**, 424—426, 1904.

**N. Orloff,** Action of radium on metals. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 41—45, 1904.

**N. Georgiewski,** Action of radium on glass, quartz and other bodies. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1—7, 1904.

**A. B. Green,** A note on the action of radium on micro-organismus. Proc. Roy. Soc. **73**, 375—381, 1904.

**H. Strout,** Photographic effect of radium rays. Nat. **69**, 560, 1904.

**A. Stefanini** und **L. Magri,** Azione del radio sulla scintilla elettrica. Rend. Linc. **13**, 268—271, 1904.

## 26. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

**J. Becquerel,** La radioactivité de la matière. Éclair. él. **39**, 5—9, 1904.

**F. Kollbeck** und **P. Uhlich,** Untersuchung verschiedener Mineralien auf Radioaktivität mittels des photographischen Verfahrens. Zentralbl. f. Min. **1904**, 206—208.

**B. B. Boltwood,** Relation between uranium and radium in some minerals. Nat. **70**, 80, 1904.

**J. Borgmann,** Radio-activity of russian muds and electrification of air by metals. Nat. **70**, 80—81, 1904.

**G. Bardet,** Messung der photographischen Aktivität gewisser Mineralien. Bull. soc. franc. Min. **27**, 63—66, 1904.

**F. Pisani,** Prüfung einiger Mineralien auf Radioaktivität. Bull. soc. franc. Min. **27**, 58—63, 1904.

**Ch. D. Wallcott,** Radioactive minerals and substances. Chem. News **89**. 270, 1904.

**C. Chistoni,** Traccie di radio-attività indotto prodotte da una fulminazione. Rend. Linc. **13**, 548—550, 1904.

**P. Curie** und **A. Laborde,** Sur la radioactivité des gaz qui se dégagent de l'eau des sources thermales. Compt. rend. **138**, 1150—1153, 1904.

**Th. Tommasina,** Constatation d'une radioactivité induite sur tous les corps par l'émanation des fils métalliques incandescents. Compt. rend. **138**, 1157—1159, 1904.

**L. Haitinger** und **K. Peters,** Über das Vorkommen von Radium im Monazitsand. Wien. Anz. 1904, 184—185.

**J. Knett,** Indirekter Nachweis von Radium in den Karlsbader Thermen. Wien. Anz. 1904, 131—132.

**Sueß, Becke** und **Exner,** Radioaktivität der Pechblende. Österr. Chem.-Ztg. **7**, 131, 1904.

# Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

1. Band. Jahr 1904. Heft 3.

## Originalabhandlungen.

# Über die Theorie der Röntgenstrahlen.

Von **W. Wien.**

Die theoretischen Anschauungen über Röntgenstrahlen können noch als keineswegs sichergestellt betrachtet werden. Gerade weil diesen Strahlen so viele charakteristische Eigenschaften fehlen, scheint es vorläufig auch unmöglich, Experimente zu ersinnen, welche zu einer Entscheidung über die Frage nach ihrer Natur führen können. Eine Messung ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit würde den zuverlässigsten Aufschluß darüber geben, ob wir es mit elektromagnetischen Störungen oder anderen Vorgängen zu tun haben. Aber diese Messung scheint bei dem Fehlen jeder regelmäßigen Reflexion oder Brechung ebenso unmöglich zu sein wie die Beobachtung der gewöhnlichen Interferenzerscheinungen.

Den vorliegenden Kenntnissen am besten gerecht wird ohne Zweifel die zuerst von Wiechert[1]) ausgesprochene Anschauung, daß die Röntgenstrahlen aus elektromagnetischen Störungen bestehen, die durch die plötzliche Hemmung geladener Teilchen erregt werden. Dieser Auffassung hat sich auch J. J. Thomson[2]) angeschlossen.

Gibt man den Elektronen, welche beim Aufprallen auf feste Körper die Röntgenstrahlen hervorrufen sollen, eine endliche Ausdehnung, so tritt die Frage in den Vordergrund, welche Gestalt man für sie zu wählen habe. Der einfachste Fall ist der, bei dem die Elektronen keine unveränderliche Gestalt haben, sondern durch ein sogen. Heavisidesches Ellipsoid begrenzt werden. Bei diesem Ellipsoid sind die Achsen nicht unveränderlich fest, sondern hängen von der Geschwindigkeit der Bewegung ab, so daß die Achsen im Verhältnis $1:1:1-\frac{v^2}{c^2}$ stehen, wo $v$

1) Schriften der physik.-ökonom. Ges. zu Königsberg i. Pr. Jahrg. 1896.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5), **45**, 172, 1898.

die Geschwindigkeit des Elektrons und $c$ die Lichtgeschwindigkeit bezeichnen. Hiernach wird ein Elektron sich um so mehr abplatten, je schneller es bewegt wird und bei Erreichung der Lichtgeschwindigkeit geht es in eine kreisförmige Scheibe über.

Bei der theoretischen Behandlung hat sich diese Annahme nicht nur als die einfachste erwiesen, sondern, wie H. A. Lorentz gezeigt hat, vermag sie auch ohne weitere Nebenhypothesen von den negativen Ergebnissen einer großen Zahl von Experimenten Rechenschaft zu geben, durch die ein Einfluß der Erdbewegung auf optische oder elektrische Erscheinungen vergeblich gesucht wurde.

Wenn ein solches geladenes Heavisidesches Ellipsoid beschleunigt oder verzögert wird, so treten dabei die Formänderungen ins Spiel, welche die Gestalt des Elektrons der augenblicklichen Geschwindigkeit anpassen. Das allgemeine Problem einer beliebigen Beschleunigung und ihres Einflusses auf das umgebende Feld ist daher sehr verwickelt. Es ist ebensowenig gelöst, wie das entsprechende Problem unter Voraussetzung unveränderlicher Kugelgestalt der Elektronen, wie sie zuerst von Lorentz gemacht wurde.

Nur unter Voraussetzung kleiner Beschleunigungen gelingt es die Ausstrahlung zu berechnen, welche durch sie hervorgebracht wird und außerdem, wenn die Geschwindigkeit der Elektronen nicht nahe an die Lichtgeschwindigkeit herankommt.

Da in Wirklichkeit nun das letztere immer der Fall ist, so kann die bisherige Theorie vorläufig keinen genauen Aufschluß geben.

Für die Schätzung der ausgestrahlten Energie genügt der von Larmor[1]) abgeleitete Ausdruck, der im wesentlichen auf den von Hertz gegebenen, für die Ausstrahlung eines elektrischen Dipols zurückkommt.

Wenn man die Ausdrücke benutzen will, die sich aus der Elektrodynamik bewegter Körper ergeben, so muß man zuerst eine Festsetzung treffen, was man unter Strahlung verstehen will. Man erhält nämlich verschiedene Ausdrücke, je nachdem man die gewöhnliche Definition durch das Oberflächenintegral des Poyntingschen Vektors beibehält oder die Energie als Strahlung bezeichnet, die in einer bestimmten Zeit durch eine geschlossene Fläche hindurchgeht, die während dieser Zeit mit der Strahlungsquelle bewegt wird. Der Unterschied ist gleich der durch die Bewegung der Fläche durch diese hindurchgegangenen Energie.[2])

Wir machen die Voraussetzung, daß die Verzögerung des Elektrons sich so vollzieht, daß der Weg des Elektrons eine durch die Funktion

1) Larmor, Phil. Mag. (5), **44**, 503, 1897.
2) Vergl. W. Wien, Wied. Ann. **47**, 337, 1892.

$$\frac{2l}{\pi} \operatorname{arctg} nt$$

ausgedrückte Änderung erfährt, d. h., daß auf der Strecke $l$ zuerst eine größere, dann eine allmählich kleiner werdende Verzögerung eintritt. Wenn die Geschwindigkeit des Elektrons $v = -\frac{2nl}{\pi}$ ist, so kommt das Elektron für $t = 0$ zur Ruhe. Die Ausstrahlung, nach dem Poyntingschen Vektor berechnet, gibt

$$\frac{4e^2 l^2 n^3}{15 k^8 c^3}\left(5 - 3\frac{v^2}{c^2}\right),$$

während durch eine mitbewegte Fläche die Energie

$$\frac{4e^2 l^2 n^3}{3 k^6 c^3} \text{ geht.}$$

Für die Anwendung auf Röntgenstrahlen ist der Unterschied belanglos, da die Voraussetzung der Theorie, daß $\frac{v}{k^2 c}$ klein gegen 1 sei, doch nicht mehr erfüllt ist.

Auch ist die Frage nach der Art der Verzögerung von Einfluß auf das Ergebnis.

Nehmen wir z. B. anstatt der Verzögerung des Elektrons in der eben erwähnten Weise eine gleichmäßige an, so erhalten wir verschiedene Werte für die ausgestrahlte Energie.

Bei gleichmäßiger Verzögerung $j$ erhalten wir für die durch eine mitbewegte Fläche hindurchgegangene Energie den Wert

$$\frac{8\pi}{3}\frac{e^2 j^2}{c^3 k^6}$$

in der Zeiteinheit, der mit dem von Abraham gegebenen übereinstimmt.[1]) Nun sei $l$ die Strecke, auf der die Verzögerung bis zur Ruhe erfolgt, $t$ die dazu erforderliche Zeit. Dann ist

$$l = \frac{j}{2} t^2,$$

$$v = j t = \sqrt{2 l j}.$$

Wir haben also

$$\frac{v^2}{2l} = j, \quad t = \frac{2l}{v}.$$

Die ausgestrahlte Energie ist demnach

$$\frac{8\pi}{3}\frac{e^2}{c^3 k^6}\frac{v^4}{4l^2} t = \frac{4\pi}{3}\frac{e^2}{c^3 k^6}\frac{v^3}{l}.$$

1) Abraham, Ann. d. Phys. **10**, 105, 1903.

Andererseits ist die Energie unter der oben gemachten Voraussetzung der Verzögerung, wenn wir $n = \left[\frac{\pi v}{2l}\right]$ setzen,

$$\frac{e^2 v^3 \pi^3}{3c^3 k^6 2l}.$$

Die Ausstrahlung im letzteren Falle verhält sich zu der im ersteren wie $\frac{\pi^2}{8} : 1$.

Bei der Berechnung des absoluten Wertes der Strahlung müssen wir für $e$ das durch J. J. Thomson bestimmte Elementarquantum der negativen Elektrizität einsetzen. Unbekannt bleibt $l$, die Strecke auf welcher die Verzögerung vor sich geht. Schätzt man diese auf $10^{-7}$ cm, so erhält man bei gleichförmiger Verzögerung

$$1 \cdot 10^{-13} \text{ Erg.}$$

Wenn in der Entladungsröhre durch die Kathodenstrahlen $10^{-3}$ Amp. Elektrizität transportiert werden, so sind das in der Sekunde

$$4{,}1 \cdot 10^{15} \text{ Elektronen.}$$

Die Gesamtenergie der Röntgenstrahlen würde betragen

$$410 \frac{\text{Erg.}}{\text{sec}} = 4{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ Watt.}$$

Aus der Messung der Energie der Röntgenstrahlen würde man einen Schluß auf die Größe $l$ ziehen können. Diese ist nun aber der Beobachtung wieder ganz unzugänglich. Dagegen ist die „Impulsbreite", die der Wellenlänge entspricht, wie aus den Versuchen von Haga und Wind hervorgeht doch der Beobachtung zugänglich. Bei gleichförmiger Verzögerung ist die Impulsbreite

$$b = c\,t = \frac{2\,l\,c}{v},$$

so daß sich diese aus der Bestimmung der Energie berechnen läßt.

Dass indessen die Verzögerung der Elektronen beim Auffallen auf feste Körper nicht eine einfache Verminderung ihrer Geschwindigkeit ist, geht aus folgender Betrachtung hervor.

Die Ausdrücke für den elektrischen Vektor $\mathfrak{E}$ und den magnetischen $\mathfrak{H}$ in dem Felde eines in seiner Bewegungsrichtung $x$ verzögerten oder beschleunigten Elektrons sind[1]) proportional folgenden Ausdrücken:

$$\mathfrak{E}_x \sim -\frac{k^2 \varrho^2}{r^3}, \qquad \mathfrak{H}_y \sim -\left(1 + \frac{v}{c}\frac{x}{r}\right),$$

$$\mathfrak{E}_y \sim \left(\frac{v}{c} + \frac{x}{r}\right)\frac{y}{r}, \qquad \mathfrak{H}_z \sim \frac{y}{r^2}\left(1 + \frac{v}{c}\frac{x}{r}\right),$$

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 13, 655, 1904.

$$\mathfrak{E}_z \sim \left(\frac{v}{c} + \frac{x}{r}\right)\frac{z}{r}, \qquad \mathfrak{H}_x = 0,$$

$$\varrho^2 = x^2 + y^2, \qquad k^2 = 1 - \frac{v^2}{c^2}.$$

Hieraus ergibt sich, daß für $\varrho = 0$, d. h. in der Bahnrichtung des Elektrons sowohl $\mathfrak{E}$ wie $\mathfrak{H}$ verschwinden. Es ist also auch keine Strahlung in dieser Richtung vorhanden.

Wenn also alle Kathodenstrahlen in der Richtung ihrer Bahn einfach gebremst würden, so dürften in der Richtung der Bahn keine Röntgenstrahlen ausgesandt werden.

Aus der Tatsache, daß die Röntgenstrahlung nach allen Seiten ziemlich gleichmäßig erfolgt, geht hervor, daß die Verzögerung der Kathodenstrahlen in den verschiedensten Richtungen vor sich geht. Die Kathodenstrahlen werden also beim Eindringen in einen festen Körper erst nach den verschiedensten Richtungen zerstreut und dann erst aufgehalten.

Der Vorgang der Entstehung der Röntgenstrahlen ist daher ohne Zweifel ein äußerst komplizierter und unsere Kenntnisse reichen nicht im entferntesten aus um eine genauere Theorie zu ermöglichen.

Von Herrn P. Hertz[1]) ist der Beweis erbracht, daß unter der Voraussetzung eines unveränderlichen kugelförmigen Elektrons bestimmte endliche Ausdrücke des Feldes sich ergeben, wenn die Beschleunigung unendlich groß wird. Es muß aber dann das Elektron von endlicher Ausdehnung sein. Bringt man ein solches Elektron in unendlich kurzer Zeit zur Ruhe, so ist die ausgestrahlte Energie gleich der Bewegungsenergie. Wenn die Röntgenstrahlen durch eine solche plötzliche Hemmung des Elektrons entstehen würden, so müßte die Energie der Röntgenstrahlen wenigstens von derselben Größenordnung wie die Bewegungsenergie der Kathodenstrahlen sein. Eine Messung der Energie der Röntgenstrahlen im Vergleich mit der der erzeugenden Kathodenstrahlen fehlt allerdings noch. Jedenfalls ist aber die letztere ganz bedeutend größer, wie man sich schon durch oberflächliche Messungen leicht überzeugen kann.

Ein Teil der Kathodenstrahlen wird beim Auffallen auf feste Körper reflektiert. Nach Herrn Hertz würde jedes Teilchen dabei viermal seine magnetische Energie ausstrahlen. Dabei ist seine eigene Energie ungeändert geblieben. Man müßte also die Annahme machen, daß die ausgestrahlte Energie aus der inneren Energie der Körper, an denen die Reflexion stattfindet, gedeckt wird.

Über die in der Becquerelstrahlung enthaltenen Röntgenstrahlen

1) P. Hertz, Inauguraldissertation, Göttingen 1904.

wissen wir noch so gut wie nichts. Es ist sogar die Existenz von Röntgenstrahlen ($\gamma$-Strahlen) in dieser Strahlung ganz und gar angezweifelt worden.[1]) Die Meinungen hierüber sind geteilt[2]) und die Versuche offenbar noch nicht abgeschlossen.

Auch dürfte es schwer sein, zu entscheiden, ob neben magnetisch schwer ablenkbaren, stark durchdringenden aber negativ geladenen Teilchen nicht noch eine Röntgenstrahlung vorhanden ist.

1) Paschen, Ann. d. Phys. 14, 164 u. 389, 1904; Phys. Ztschr., 5, 563, 1904.
2) Mc Clelland, Phil. Mag. (6), 8, 67, 1904.

(Eingegangen 7. Oktober 1904.)

# Über radioaktives Blei, Radiotellur und Polonium.[1])

Von A. Debierne.

Polonium war die erste durch Herrn und Frau Curie neuentdeckte radioaktive Substanz mit folgenden charakteristischen Eigenschaften. Seine angesäuerten Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff Niederschläge und es folgt dem Wismut in verschiedenen chemischen Reaktionen. Seine Strahlen sind wesentlich verschieden von denen des Uraniums, Thoriums, Radiums und Aktiniums; sie bestehen lediglich aus den wenig durchdringenden und durch ein Magnetfeld schwer ablenkbaren $\alpha$-Strahlen. Endlich erzeugt Polonium keine Emanation und keine induzierte Radioaktivität.

Es sind zwei andere radioaktive Substanzen in der Pechblende angekündigt worden, welche gleichfalls Niederschläge mit Schwefelwasserstoff aus angesäuerten Lösungen geben. Die Herren Hofmann und Strauß waren die ersten, welche das Vorhandensein eines aktiven, chemisch dem Blei analogen Stoffes (radioaktives Blei) bekannt machten und Herr Marckwald veröffentlichte mehrere Berichte über einen anderen radioaktiven Körper (Radiotellur), welcher neben Polonium erhalten und in einigen Reaktionen durch das Tellur mitgerissen wurde. Frau Curie und Herr Giesel bestritten die Existenz dieses letzteren Körpers, welchen sie als identisch mit Polonium erachten.

Da eine große Menge von Rückständen aus der Gewinnung von Radium herstammend zu meiner Verfügung stand, so habe ich die Substanz der Herren Hofmann und Strauß herzustellen versucht.

1) Compt. rend. 139, 281, 1904.

Das in diesen Rückständen enthaltene Blei wurde zuerst in stark konzentrierter Sodalauge gelöst, und daraus als Sulfid durch Schwefelnatrium niedergeschlagen. Die erhaltenen Sulfide wurden darauf in Nitrate umgewandelt, danach bis zur Trockenheit eingedampft, wieder in Wasser aufgelöst und schließlich so gut wie möglich durch mehrfache Umkristallisationen in Wasser gereinigt; die gewonnenen Nitrate hatten eine ziemlich schwache Aktivität, die zweifache des Uraniums. Infolge besonderer Umstände wurden sie 3 Jahre lang aufbewahrt, ehe sie von neuem behandelt wurden; ihre Aktivität hatte während dieser Zeit an ihrer Stärke nichts eingebüßt.

An dem so erhaltenen radioaktiven Blei wurden mehrere Versuche gemacht, die Aktivität durch fraktionierte Kristallisation zu konzentrieren.

Die Kristallisation der Nitrate ist sehr wenig wirksam, die Chloride und essigsauren Salze geben bessere Resultate. Die Kristalle sind weniger aktiv als die in der Lösung zurückgebliebenen Stoffe. Das vorteilhafteste Verfahren besteht übrigens darin, zu der konzentrierten und heißen Lösung der Nitrate einen großen Überschuß von Salzsäure zu fügen. Unter diesen Umständen schlägt sich ein großer Teil des Chlorbleis nieder oder kristallisiert beim Erkalten aus, aber fast sämtliche Aktivität bleibt in Lösung. Diese Lösung wird konzentriert, darauf Salzsäure hinzugefügt, wodurch neue Niederschläge von Chlorblei entstehen, welche wiederum in Wasser aufgelöst und durch Salzsäure niedergeschlagen werden. Wiederholt man diese Operationen mehreremal, so läßt sich sehr schwach aktives Chlorblei ausscheiden und der größte Teil der Aktivität auf eine sehr geringe Stoffmenge konzentrieren. Dieser Stoff enthält vornehmlich Blei und wird, nachdem er von kleinen Mengen Kupfer und Eisen befreit ist, in Nitrat umgewandelt. Eine konzentrierte Lösung davon wird mit einer großen Menge schwach angesäuerten Wassers behandelt. Es bildet sich dann ein sehr schwacher Niederschlag von basischem Wismutnitrat. Dieser Niederschlag enthält beinahe die ganze Aktivität und zeigt die charakteristischen Eigenschaften des poloniumhaltigen Wismuts; seine Aktivität ist sehr groß, zwar hat man sie nicht genau messen können, aber sie übersteigt sicherlich diejenige des Uraniums ums 100000fache.[1]) Seine

1) Diese Aktivität ist sehr viel größer als diejenige, welche man erwarten durfte nach der Aktivität des Anfangsprodukts, erklärlich aus der geringen Durchdringungskraft der Strahlen und der leichten Absorbierung durch das den Stoff begleitende Blei. Das Blei der Pechblende, obgleich wenig aktiv, bildet somit eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Polonium.

Strahlung besitzt alle dem Polonium zugeschriebenen Eigenschaften, sie ist nämlich ein homogenes Bündel von wenig durchdringenden und durch ein magnetisches Feld schwer ablenkbaren Strahlen.

Der auf diese Weise erhaltene aktive Stoff zeigt in gleichem Grade alle seitens Herrn Marckwald dem Radiotellur zugeschriebenen Eigenschaften. Er gibt mit Chlorzinn einen schwachen, sehr aktiven Niederschlag, und eine in die salzsaure Lösung getauchte Wismutplatte bedeckt sich mit einem dünnen, sehr aktiven Überzug.

So hat also die nämliche Substanz in den vorstehend beschriebenen Prozessen nach und nach die für radioaktives Blei, für Polonium und für Radiotellur angegebenen Eigenschaften gezeigt.

Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß sich eine Unterscheidung zwischen diesen drei Substanzen nicht machen läßt, und daß in der Pechblende nur eine einzige radioaktive Substanz existiert, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällt werden kann. Man muß diesem Stoff selbstverständlich den Namen Polonium lassen, welcher ihm zuerst von Herrn und Frau Curie gegeben wurde. Man muß weiter schließen, daß eine radioaktive Substanz sich nicht durch chemische Reaktionen kennzeichnen läßt und zwar dies deshalb nicht, weil die im Mineral davon vorhandenen Mengen allzu gering sind; die analytischen Scheidungen können denselben Stoff in mehrere Fraktionen zerlegen infolge der Adsorptionserscheinungen. Ein Merkmal aber allein ist ein sicheres Erkennungszeichen, es ist die Art der Radioaktivität, und die Übereinstimmung der Strahlungen von Polonium, Radiotellur und radioaktivem Blei konnte das oben festgestellte Resultat voraussehen lassen.

Indem ich meinen Bericht schließe, möchte ich nicht unterlassen, die Aufmerksamkeit auf die Tatsache zu lenken, daß das radioaktive Bleinitrat, welches in den vorliegenden Untersuchungen gedient hat, seine Aktivität völlig bewahrt hat. Wenn es auch nur eine schwache Aktivität war, so blieb sie durch mehrere Jahre hindurch konstant, während die aus den ersten Untersuchungen herstammenden Poloniumproben ihre Aktivität nach und nach verloren haben. Ob die Beständigkeit der Aktivität von äußeren Umständen abhängig ist, wäre sehr wichtig, festzustellen. Unmöglich ist es ja nicht, daß die Aktivität auch bei den übrigen Substanzen, Uranium, Thorium, Radium, Aktinium, unter gewissen Bedingungen sich vermindern oder ganz verschwinden kann, wie bei Polonium.

(Aus dem Französischen übersetzt von Dr. W. v. Rüdiger.)

(Eingegangen 1. Oktober 1904.)

## Berichte.

# Die elektrischen Spektra von Gasen und Gasgemischen.

Von **G. Berndt.**

### Literatur.


K. Ångström, Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einfluß der elektrischen Entladung. Acta reg. Soc. Upsaliensis 1892 u. Wied. Ann. **48**, 493—530, 1893.

Baly, Separation and striation of rarefied gases under the influence of the electric discharge. Phil. Mag. (V) **35**, 200—204, 1893.

Berndt, Gasspektra im Magnetfelde. Ann. d. Phys. **8**, 625—642, 1902.

— Beiträge zur Kenntnis der Gasspektra. Abhdlg. d. Naturf. Ges. zu Halle, **26**, 1903. Auszug daraus:

— Photometrische Messungen an Gasspektren. Ann. d. Phys. **12**, 1101 bis 1114, 1903.

Berthelot, Sur les équilibres chimiques: influence de la pression sur la réaction entre le carbone et l'hydrogène. C. R. **68**, 810, 1869.

Berthelot u. Richard, Sur les spectres de quelques corps composés dans les systèmes gazeux en équilibre. C. R. **68**, 1546, 1869.

*Best, On the delicacy of spectroscopic reaction in gases. Manch. Proc. **26**, 102—108, 1887.

*Callendar, The behaviour of argon in *X*-ray tubes. Nature **56**, 624—625, 1897.

*Cazin, Sur les spectres de l'étincelle dans l'azote. L'institut (II) **4**, 154 bis 155, 1876.

Collie u. Ramsay, On the behaviour of argon and helium when submitted to the electric discharge. Proc. Roy. Soc. **59**, 257—270, 1896.

Crookes, Sur la viscosité des gaz très raréfiés. Ann. d. chim. et phys. (V) **24**, 476—547, 1881.

— The stratifications of hydrogen. The Electr. 1902, **48/49**, 702—703, 739—742.

Drew. The luminous efficiency of vacuum-tube radiations. Phys. Rev. **17**, 321—354, 1903.

Ferry, On the relation between pressure, current and luminosity of the spectra of pure gases in vacuum tubes. Phys. Rev. **7**, 1—9, 1898.

— A photometric study of mixtures of gases at low pressures. Phys. Rev. **7**, 296—306, 1898.

Fievez, Recherches sur l'intensité des raies spectrales de l'hydrogène et


*) Die mit * versehenen Arbeiten sind nur im Referat nachgelesen.

de l'azote en rapport avec la constitution des nébuleuses. Ann. d. chim. et phys. (V) **20**, 179—185, 1880.

Frankland u. Lockyer, Recherches sur les spectres des gaz dans leur rapport avec la constitution du soleil, des étoiles et des nébuleuses. C. R. **68**, 1519—1520, 1869.

Garbasso, Quelques expériences sur la décharge électrique dans les gaz. Arch. sc. phys. et nat. (IV) **11**, 282—293, 329—344, 1901.

Goldstein, Über die Spektra von Gasgemengen und von Entladungshüllen. Verhdlg. d. d. phys. Ges. **2**, 110—112, 1900.

*Greenwich Spectroscopic Observations 1876, 78—122.

Hasselberg, Untersuchungen über das zweite Spektrum des Wasserstoffs. Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg, XXX, Nr. **7**, 1882.

— Bemerkung zu Herrn Wüllners Aufsatz: „Über die Spektra des Wasserstoffs und des Acetylens". Wied. Ann. **15**, 45—49, 1882.

*— Über das Spektrum des Kometen Wells. Astron. Nachr. **102**, Nr. 2441, 259—263, 1882.

Herz, Zur Kenntnis des Potentialgradienten im positiven Teil der Glimmentladung. Wied. Ann. **54**, 244—264, 1893.

Heuse, Über den Potentialgradienten in Gasgemischen. Verhdlg. d. d. phys. Ges. **1**, 269—271, 1899.

— Über die Glimmentladung in Helium. Verhdlg. d. d. phys. Ges. **2**, 76—78, 1900.

Huggins, Phil. Trans. 1868, 542.

Hutton, Compound line-spectrum of hydrogen. Phil. Mag. **46**, 338—343, 1898.

Kalähne, Über die Spektra einiger Elemente bei der stetigen Glimmentladung in Geißlerschen Röhren und die Abhängigkeit der Lichtstrahlung von Stromstärke und Druck. Wied. Ann. **65**, 815—848, 1898.

Kayser, Handbuch der Spektroskopie, II (S. 198 u. 280).

Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente. Abhdlg. d. Berliner Akad. 1861, 63—95.

Koch, Über das Spektrum der Gase bei tiefen Temperaturen. Wied. Ann. **38**, 216, 1889.

Ladenburg, Über die spektrale Energieverteilung der „Quecksilber-Lampe aus Quarzglas". Phys. Zs. **5**, 525—528, 1904.

Lagarde, Mesure de l'intensité photométrique des raies spectrales de l'hydrogène. C. R. **95**, 1350—1352, 1882.

— Recherches photométriques sur le spectre de l'hydrogène. Ann. d. chim. et phys. (VI) **4**, 248—370, 1885.

Langenbach, Die Intensitätsverteilung im Linienspektrum. Ann. d. Phys. **10**, 789—815, 1903.

Lenard, Über die Absorption von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit. Ann. d. Phys. **12**, 714—744, 1903.

Lengyel, Über das Spektrum der [Gasgemenge. Lit. Ber. a. Ungarn **3**, 177—179, 1879.

Lewis, Über den Einfluß kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spektrum. Wied. Ann. **69**, 398—425, 1899 u. Ann. d. Phys. **2**, 447—458, 1900.

Liveing u. Dewar, On the origin of the hydrocarbone flame spectrum. Proc. Roy. Soc. **34**, 418—429, 1882.

Lockyer, Recherches sur les rapports de l'analyse spectrale avec le spectre du soleil. Ann. d. chim. et phys. (V) **16**, 107—144, 1879.

Morris-Airy, Ein Versuch zur Hypothese der elektrolytischen Leitung in Geißler-Röhren. Ann. d. Phys. **1**, 466—467, 1900.

Nebel, Über die in einer Plückerschen Wasserstoffröhre frei werdende Energie und deren Einfluß auf die Intensität des Lichts. Rep. f. phys. Techn. **21**, 671—682, 1885.

Paalzow u. Vogel, Die Spektra des Sauerstoffs. Wied. Ann. **13**, 337, 1881.

Paschen, Über die Emission der Gase. Wied. Ann. **51**, 1—39, 1884.

Plücker, Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrischen Entladungen. Pogg. Ann. **105**, 67—84, 1858.

Plücker u. Hittorf, On the spectra of ignited gases and vapours. Phil. Trans. **155**, 1—29, 1865.

Runge u. Paschen, Sitzber. d. Kais. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1895, 639—643, 749—763.

Salet, Ann. d. chim. et phys. **28**, 1—71, 1871.

Scheiner, On the spectrum of hydrogen in the nebulae. Astroph. Journ. **7**, 231, 1898. Ref.: Journ. d. Phys. **7**, 533, 1898.

G. C. Schmidt, Über den Einfluß der Temperatur auf das Potentialgefälle in verdünnten Gasen. Ann. d. Phys. **1**, 625—647, 1900.

R. Schmidt, Über die Diffusion von Argon und Helium. Diss. Halle 1904 u. Ann. d. Phys. **14**, 801—821, 1904.

Schumann, Vom Wasserstoffspektrum. Jahrb. f. Phot. u. Repr. Techn. **8**, 59—64, 1894.

Schuster, On the influence of temperature and pressure on the spectra of gases. Rep. of the Brit. Assoc. 1880, 275—298.

Secchi, Sur la constitution de l'auréole solaire et sur quelques particularités offertes par les gaz raréfiés lorsqu'ils sont rendus incandescents par les courants électriques. C. R. **70**, 79—84, 1870.

Stark, Die Elektrizität in Gasen, 1902. (Namentlich S. 435ff.)

— Ionenenergie gasförmiger Elemente, metallischer Zustand, Vorzeichen der elektrolytischen Dissoziation. Phys. Zs. **3**, 403—406, 1902.

— Ionisierung durch den Stoß negativer Ionen von glühender Kohle. Phys. Zs. **5**, 51—57, 1904.

— Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra. Ann. d. Phys. **14**, 506—538, 1904.

Thomson, On the electrolysis of gases. Proc. Roy. Soc. **58**, 244—257, 1895.

Trowbridge u. Richards, The multiple spectra of gases. Phil. Mag. (VIII) **43**, 135—139, 1897.

Vogel, Über die photographische Aufnahme von Spektren der in Geißlerröhren eingeschlossenen Gase. Monatsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. z. Berlin, 1879, 115—119.

— Über die Spektra des Wasserstoffs, Quecksilbers und Stickstoffs. Monatsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. z. Berlin 1879, 586—604.

Waetzmann, Über die Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen. Diss. Breslau 1904 u. Ann. d. Phys. **14**, 772—790, 1904.
Waltenhofen, Einige Beobachtungen über das elektrische Licht in höchst verdünnten Gasen. Pogg. Ann. **126**, 527—539, 1865.
Warburg, Über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. **31**, 545—594, 1887.
— Über eine Methode, das Natriummetall in Geißlerröhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. **40**, 1—17, 1890.
— Über Wärmeleitung und Temperatur der in den Geißlerschen Röhren leuchtenden Gase. Wied. Ann. **54**, 266—275, 1895.
E. Wiedemann, Untersuchungen über die Natur der Spektra. Wied. Ann. **5**, 500—524, 1878.
— Über das thermische und optische Verhalten von Gasen unter dem Einflusse elektrischer Entladungen. Wied. Ann. **10**, 202—257, 1880.
— Recherches sur les effets calorifiques et lumineux produits dans les gaz sous l'influence des décharges électriques. Ann. d. chim. et phys. (V) **21**, 449—512, 1880.
— Note au sujet d'un mémoire de Mr. Lagarde. Ann. d. chim. et phys. (VI) **7**, 143—144, 1886.
E. Wiedemann u. Ebert, Über elektrische Entladungen in Gasen und Flammen. Wied. Ann. **35**, 209—264, 1888.
Wüllner, Sur les spectres des gaz simples. C. R. **70**, 125—129, 1870.
— Über den allmählichen Übergang der Gasspektra in ihre verschiedenen Formen. Wied. Ann. **30**, 619—640, 1889.

## Einleitung.

Vielfache vortreffliche Untersuchungen im Laufe der letzten fünfzig Jahre haben uns die Spektra der Elemente und Verbindungen kennen gelehrt, wenigstens soweit es die Wellenlängen ihrer Linien betrifft. Ich brauche hier nur an Namen wie Ångström, Liveing und Dewar, Rowland, Kayser und Runge, Exner und Haschek u. a. zu erinnern. Die Wellenlängen, die im allgemeinen konstant sind und — nach den Untersuchungen von Humphreys und Mohler — nur vom Druck abhängen, sind aber nicht das einzige Charakteristikum eines Spektrums. Woher käme es sonst, daß Zeichnungen, welche zwei gewissenhafte Beobachter von dem Spektrum desselben Körpers geben, so sehr voneinander abweichen, daß man sie unmöglich für identisch halten kann — selbst nicht in einzelnen Teilen —, sondern sich versucht fühlt, sie verschiedenen Körpern zuzuschreiben. Diese Gegensätze hat schon Kirchhoff, der Begründer der Spektralanalyse, erkannt; in der wichtigen Arbeit, welche die Entdeckung der Umkehrung der Natriumlinie bringt, schreibt er (z. T. wörtlich): Die Wellenlänge ist von allen möglichen Bedingungen völlig unabhängig. Dabei kann aber das An-

sehen des Spektrums desselben Dampfes unter verschiedenen Umständen ein sehr verschiedenes sein. Die Änderung der Masse des glühenden Dampfes allein kann hinreichen, dem Spektrum einen anderen Charakter zu verleihen. Wenn die Dicke der Dampfschicht, deren Licht man untersucht, vermehrt wird, so wächst die Helligkeit aller seiner Linien, aber in verschiedenen Verhältnissen, und zwar die der helleren Linien verhältnismäßig langsamer als die der dunkleren. Außerdem ist die Breite von Einfluß. Einen ähnlichen Einfluß wie die Masse übt die Temperatur aus: andere Linien sind die auffallendsten bei höherer als bei niedriger Temperatur, daher sind in der Gasflamme andere Linien die charakteristischen als im Funken.

Die Erkenntnis, daß das Aussehen eines Spektrums in hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängt, hat sich immer mehr Bahn gebrochen. Ein anderes ist das Spektrum der Flamme in ihren verschiedenen Formen, ein anderes das des elektrischen Funkens oder Lichtbogens, und auch hier noch wieder können beträchtliche Änderungen in der Intensitätsverteilung eintreten, je nach der Art der Erzeugung des elektrischen Stroms, oder je nachdem ich beispielsweise mit vorgeschalteter Funkenstrecke oder parallel geschaltetem Kondensator arbeite. Bei dem hierüber reichlich vorliegenden Material wollen wir uns auf die Spektra der Gase beschränken und zwar soweit sie durch den elektrischen Strom zur Lichtemission erregt werden, die, wenn auch nicht ausschließlich, so doch in den weitaus meisten Fällen verwendete Methode. Wir wollen ferner auch absehen von den Absorptionsspektren der Gase, für deren Intensitätsänderungen andere Gesetze gelten, wie für die der Emissionsspektra. —

Die Untersuchungen Plückers wiesen zuerst darauf hin, daß einige Körper, je nach den Versuchsbedingungen ein Banden- oder Linienspektrum zeigen (von ihm Spektrum erster und zweiter Ordnung genannt). Heute wissen wir, daß jeder Körper zum mindesten ein Banden- und ein Linienspektrum, einige auch deren mehrere besitzen. Ich erinnere nur an die bekannte Tatsache, daß das Bandenspektrum des Stickstoffs am positiven Pol verschieden von dem am negativen ist.

Damit sind uns schon die Aufgaben des ersten Teils unserer Untersuchung vorgezeichnet. Wir werden fragen:

1. nach dem Verhältnis der Intensitäten zweier Spektralbezirke eines Gases in ihrer Abhängigkeit von Druck, Stromstärke, Gastemperatur und Entladungsart;
2. nach der Reihenfolge des Auftretens oder Verschwindens der

einzelnen Spektralbezirke in Abhängigkeit von den obigen Versuchsbedingungen;

3. nach den Bedingungen, welche das Bandenspektrum in das Linienspektrum übergehen lassen.

Zu dieser letzten Frage will ich sogleich bemerken, daß es heute feststeht, daß sich das Bandenspektrum nicht etwa allmählich in das Linienspektrum verwandelt, sondern daß wir es mit zwei heterogenen Spektren zu tun haben, die im allgemeinen gleichzeitig vorhanden sind; dabei kann aber das eine so intensiv sein, daß es das andere völlig verdeckt. Man wird deshalb auch besser fragen:

nach dem Verhältnis der Intensitäten des Banden- und des Linienspektrums in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen.

Noch auf einen anderen Punkt möchte ich hinweisen. Um das Spektrum zu studieren, bedient man sich entweder der Einwirkung der Strahlen auf die Netzhaut, oder ihrer chemischen Wirkung (photographische Platte, evtl. sensibilisiert), oder schließlich ihrer Wärmewirkung (Bolometer, Thermosäule, Radiometer), wenn wir von der selten zur Beobachtung verwendeten Einwirkung auf fluoreszierende und phosphoreszierende Körper absehen. Von diesen drei Methoden ist die thermische die einzige objektive und doch leider bis jetzt am wenigsten benutzte.

Jede einzelne Spektrallinie strahlt eine ganz bestimmte Energie aus. Ein mit Ruß oder Platinmoor geschwärztes Bolometer z. B. absorbiert nun — wenigstens angenähert — jede ausgestrahlte Energie, unabhängig von der Wellenlänge; man kann schließlich vollständige Absorption erreichen, wenn man das Bolometer in den Mittelpunkt einer versilberten Halbkugel setzt und es damit zum schwarzen Körper ausbildet. Auf diese Weise kann man also in absolutem Maße die von den verschiedenen Spektrallinien ausgestrahlte Energie messen und miteinander vergleichen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den beiden übrigen Methoden. Wer jemals ein Spektrum photographisch aufgenommen hat, weiß, daß sowohl die Linien großer Wellenlänge (etwa vom Gelbgrün ab) und die ganz kleiner Wellenlänge (etwa von $\lambda$ 2000 *AE* ab) auf die Platte nicht mehr einwirken, obwohl jenseits dieser Grenzen noch sehr intensive Linien liegen. Wollte man also aus der Schwärzung der photographischen Platte einen Schluß auf die Intensitätsverteilung im Spektrum ziehen, so würde dieser zu vollständig falschen Resultaten führen. Dieser Schluß ist auch in dem Gebiet maximaler Einwirkung auf die

photographische Platte nicht zulässig, denn wie Schumann angibt, ist es von der Art der Platte, z. B. dem Gehalt an Jodsilber, abhängig, welche Linie am stärksten einwirkt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der subjektiven Beobachtung. Das normale Auge ist bekanntlich am empfindlichsten für das Gebiet des Gelbgrün. Denken wir uns einmal ein Spektrum, welches für alle Wellenlängen den gleichen Betrag an Energie ausstrahlt, so würde es uns doch im Gelbgrün heller erscheinen als in den übrigen Teilen. Man darf deshalb aus okularen Beobachtungen keine Rückschlüsse auf die Energieverteilung im Spektrum ziehen, sondern kann höchstens beurteilen, wie sich die Intensität einer Linie bestimmter Wellenlänge, bezogen auf die derselben Wellenlänge in irgend einem Normalzustande, durch Variation der Versuchsbedingung geändert hat. Nur soweit die Beobachtungen in dieser Weise angestellt sind — und das ist allerdings in den meisten Fällen geschehen — führen sie zu richtigen Resultaten.

Nach dieser kritischen Erörterung der Methoden wollen wir zu unserm eigentlichen Gegenstande zurückkehren. Ich habe oben unterschieden zwischen Temperatur des Gases und Entladungsart. Das steht in Gegensatz zu den früheren Anschauungen, wonach die Temperatur durch die Art der Entladung bedingt sei; so sollte der elektrische Funken eine höhere Temperatur erzeugen als der Lichtbogen; man faßte eben die ganze Strahlung als eine rein thermische auf. Das ist sie nun für das elektrische Leuchten sicher nicht, wie schon daraus folgt, daß für dasselbe das Kirchhoffsche Gesetz nicht gilt, und selbst bei den Flammen spielen ähnliche Einflüsse wie bei der elektrischen Erregung eine hervorragende, vielleicht sogar eine ausschließliche Rolle. Die Art dieser Einflüsse werden wir zum Schluß im theoretischen Teil kennen lernen.

Durch diesen spezifischen Einfluß der Entladungsart werden die Verhältnisse sehr kompliziert und das noch in höherem Grade, wenn wir nicht mehr ein einzelnes Gas, sondern ein Gemisch solcher betrachten.[1]) Plücker war im Jahre 1858 der Meinung, daß sich die beiden Spektren einfach addierten; er sieht in einer Geißlerröhre zugleich die Spektra von Kohlensäure und Wasserstoff und sagt: „wenn in einer Röhre überhaupt zwei verschiedene Gase mechanisch gemengt sind, so sieht man deutlich, wenn man die Spektra der einzelnen Gase

1) Für die Gemische anderer Substanzen (Metalle, Salze usw.) cfr. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II, S. 248.

kennt, wie die Spektra dieser Gase in dem Spektrum des gemengten Gases sich überlagern". Während er hier also der Ansicht zu sein scheint, daß sich die beiden Spektra gegenseitig nicht stören, kommt er 1865 gerade zu dem entgegengesetzten Resultat: „whatever may be, under certain conditions, the practical importance of prismatical analysis in detecting certain substances converted into vapour, whatever may be its use in indicating traces of a single gas imperceptible by other means, mixtures of permanent gases are not fitted to be examined by the prism. A gas, if mixed in rather small proportion with another one, entirely escapes observation. The proportion necessary to render it visible depends upon the nature of the gas as well as upon the temperature of ignition."

Wir sehen daraus — und die weiteren Beobachtungen haben es bestätigt —, daß in einem Gasgemisch das Verhältnis der Intensitäten der Spektrallinien der beiden Gase außer von den sonstigen Versuchsbedingungen auch noch von ihrem Partialdruck abhängen wird. In Bezug auf das spektrale Verhalten der Gasgemische werden wir also mutatis mutandis dieselben drei Fragen zu stellen haben, wie oben für die einzelnen Gase.

Es liegt nun ein mehr als reichliches Material über diese Fragen vor, wie schon die obige Literaturübersicht beweist. Wir wollen dasselbe, um zu einem Überblick zu gelangen, in drei Teile sondern. In dem ersten werde ich berichten über mehr gelegentlich beobachtete Tatsachen, meist ohne genauere Angabe der Versuchsbedingungen, in dem zweiten über systematisch angestellte Versuche ohne exakte Messungen und in einem dritten über direkte photometrische und Strahlungsmessungen, woran sich die Versuche einer theoretischen Erklärung der festgestellten Tatsachen schließen werden.

Die Grenze zwischen dem ersten und zweiten Teil wird sich nicht immer scharf ziehen lassen; wenn auch eine Beobachtungsreihe systematisch angestellt ist, wird sie doch unter Umständen ihrer Resultate wegen in den ersten Teil gehören, während eine gelegentlich nebenbei gemachte Beobachtung doch so wertvoll sein kann, daß ihre Aufnahme in den zweiten Teil gerechtfertigt erscheint. In allen drei Teilen wollen wir zunächst die spektralen Verhältnisse einzelner Gase, dann die der Gasgemische betrachten.

Ich habe mich selbstverständlich bemüht, möglichste Vollständigkeit der Literaturangaben zu erstreben und glaube auch, sie erreicht zu haben, wenigstens was die wichtigeren, ausschlaggebenden Arbeiten anbetrifft. Für den ersten Teil — gelegentliche Beobachtungen — ist

dies schwieriger, denn dieselben stehen so zerstreut und häufig an Stellen, wo man sie nicht vermuten würde. Sollte mir dort indes die eine oder andere entgangen sein, so würde sie doch an dem allgemeinen Resultat nichts zu ändern vermögen.

## I.

Weitaus am häufigsten ist wohl das Wasserstoffspektrum Gegenstand der Untersuchung gewesen, schon des Interesses wegen, das es für die Erforschung der Gestirne bot. Es kommt hinzu, daß man bei ihm zuerst die Verbreiterung der Linien unter geänderten Versuchsverhältnissen bemerkte und schon dabei Verschiedenheiten in dem Verhalten der einzelnen Linien fand. So geben bereits Plücker und Hittorf an, daß bei Anwendung stärkerer Ströme $H_\gamma$ ($\lambda$ 4340) sich am meisten, $H_\beta$ ($\lambda$ 4861) weniger und $H_\alpha$ ($\lambda$ 6563) fast gar nicht verbreitert, woraus das später mehrfach bestätigte Gesetz folgt, daß sich die Linien kleinerer Wellenlänge zuerst verbreitern (Schuster). Dies Verhalten ist insofern wichtig, als die Breite der Linien bei den photometrischen und bolometrischen Messungen von Einfluß ist. Sie finden ferner, daß manche Röhren nur das zweite Wasserstoffspektrum (fälschlich auch oft als Bandenspektrum bezeichnet) und schwach noch die grüne Linie zeigen, während die rote und violette überhaupt nicht mehr wahrzunehmen sind. Schaltet man aber eine Leydener Flasche parallel zu der Röhre, so treten auch diese beiden Linien auf und zwar ist $H_\beta$ stärker als $H_\alpha$ und dieses wieder stärker als $H_\gamma$. Damit steht in Übereinstimmung, daß bei niedrigem Druck die rote Wasserstofflinie verschwindet und nur die grüne sichtbar bleibt, während doch im allgemeinen jene die intensivste Linie des Spektrums ist. Plücker und Hittorf ziehen aus ihren Beobachtungen den Schluß, daß durch Steigerung der erhitzenden Wirkung des Stroms alle Linien heller und ausgedehnter werden, daß aber für verschiedene Linien die Intensität nicht in demselben Verhältnis wächst, sondern schwächere die intensiveren werden können.

Daß sich unter Umständen das Wasserstoffspektrum auf die grüne Linie allein reduziert, wird von Frankland und Lockyer und Lockyer allein bestätigt, eine Erscheinung, die uns auch bei den Sternnebeln entgegentritt (Scheiner). Daß $H_\alpha$ nicht sichtbar ist, kann allerdings sehr wohl an der mangelnden Empfindlichkeit des Auges liegen. Sie ergänzen die obigen Mitteilungen noch dahin, daß in gewissen Fällen die violette Linie $H_\delta$ ($\lambda$ 4101) unsichtbar bleibt. Auch Vogel findet, daß sich die Intensitätsverhältnisse der roten und grünen Wasserstoff-

linie umdrehen können. Während in Geißlerröhren $H_\alpha$ heller als $H_\beta$, ist in Funken durch Wasserstoff von Atmosphärendruck $H_\beta$ heller als $H_\alpha$. Ebenso wie Plücker und Hittorf beobachtet er hierbei, daß die rote Linie scharf ist, während die grüne und violette verbreitert sind.

Schuster macht einige zahlenmäßige Angaben über das Intensitätsverhältnis der Wasserstofflinien. Während unter bestimmten Bedingungen die rote Linie um $^1/_4$ heller ist als die grüne, ist sie bei vorgeschalteter Funkenstrecke von 1,75″ nur $^2/_3$ so hell wie diese. Wir sehen also, daß die Intensität von $H_\beta$ in hohem Grade von Druck und Entladungsart abhängt, was von Schumann bestätigt wird. Auch wenn man die Röhre in ein Magnetfeld bringt, wodurch das Entladungspotential steigt, wird $H_\beta$ heller als $H_\alpha$. Unter Umständen kommt auch $H_\gamma$ und das zweite Wasserstoffspektrum hervor, während in stärkeren Feldern wieder Abschwächung eintritt und nur $H_\alpha$ und $H_\beta$ bleiben (Berndt).

Aus dieser Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen erklären sich Beobachtungen von Thomson an einem Geißlerrohr, welches durch eine Aluminiumplatte geteilt war. Es war auf der, der Kathode zugewendeten, positiven Seite die rote Wasserstofflinie, auf der negativen die grüne, die hellere. Ja, manchmal war auf der betreffenden Seite nur die rote, resp. die grüne sichtbar. Es ist dies sicherlich bedingt durch die so verschiedenen elektrischen Verhältnisse an den beiden Elektroden. Analoge Versuche mit Chlor haben allerdings negative Resultate ergeben.

Die Temperatur des Gases scheint dagegen ohne Einfluß auf das Intensitätsverhältnis von $H_\alpha$ und $H_\beta$ zu sein; wenigstens hat Koch keine Veränderung desselben gefunden bei Erniedrigung der Temperatur auf — 100 und Scheiner sogar auf — 200 Grad bei Erregung der Röhre im Felde eines Tesla-Transformators. Ebenso gibt Warburg an, daß eine Temperatursteigerung von 100 Grad die Helligkeit nicht ändert.

Auch über die Intensitätsverhältnisse beim Stickstoffspektrum habe ich die erste Notiz bei Plücker und Hittorf gefunden: Bei einem Druck von 10 mm war das Spektrum im rot und gelb intensiv, während bei parallel geschaltetem Kondensator das Violett der intensivste Teil war. Wir können schon hieraus den später oft bestätigten Schluß ziehen, daß gesteigerte Energiezufuhr besonders die kürzeren Wellenlängen verstärkt: der Auffassung von Plücker und Hittorf dagegen, daß das Stickstoffspektrum aus zwei verschiedenen zusammengesetzt und der Stickstoff also kein Element sei, werden wir nicht zustimmen können.

Ebenso wie das Wasserstoffspektrum kann sich nach Frankland und Lockyer auch das Stickstoffspektrum auf eine (doppelte) grüne Linie reduzieren, die nur von Spuren schwacher Linien kürzerer Wellenlänge begleitet wird. Es spielt hier wieder die verschiedene Empfindlichkeit des Auges mit, denn man kann nach Fievez dasselbe Resultat erhalten, wenn man — unter Konstanthaltung der sonstigen Versuchsbedingungen — das Licht schwächt oder sich von der Lichtquelle entfernt, wie es — seiner Angabe nach — bereits Huggins gefunden hatte. Da bei Konstanz von Druck und Stromstärke die Stromdichte von der Röhrenform abhängt, wird diese von Einfluß auf die Intensitätsverteilung sein, ein Resultat, das Wüllner an den Stickstoffbanden bestätigt. Ob dies, wie er annimmt, durch die verschiedene Temperatur bewirkt wird, wollen wir dahin gestellt sein lassen. Er findet ferner, daß sehr geringe Änderungen des Druckes oder der Länge der vorgeschalteten Funkenstrecke die Zahl und das Helligkeitsverhältnis der Stickstofflinien ändern, und daß diejenigen Teile, die am frühesten im Spektrum sichtbar werden, später keineswegs an Helligkeit hervortreten. Es wird dies in gewissem Sinne durch eine Beobachtung von Trowbridge und Richards bestätigt: durch Einschalten einer Funkenstrecke wurden hauptsächlich die roten Teile des Stickstoffspektrums geschwächt.

Mit der Änderung der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Spektralbezirke geht eine Änderung in der Färbung der leuchtenden Röhre parallel. So findet G. C. Schmidt, daß bei starker Vergrößerung der Stromstärke das ursprünglich rote positive Licht des Stickstoffs orange wird, während gleichzeitig das gelbe Band bedeutend intensiver wird.

Schließlich will ich noch eine Beobachtung von Vogel am Quecksilberspektrum mitteilen. Im Geißlerrohr verschwindet die Linie $\lambda$ 3983, die bei kondensiertem Funken und Atmosphärendruck stark ist; gleichzeitig treten dafür eine Reihe schwächerer Linien auf.

Obwohl also eine ganze Anzahl von Beobachtungen über die Intensitätsverhältnisse in den Spektren der Gase vorliegen, sind dieselben zu einer Entscheidung der Frage, von welchen Bedingungen die Verteilung abhängt, doch noch nicht ausreichend. Man muß zu diesem Zweck systematisch vorgehen, nur eine Bedingung variieren unter Konstanthaltung der übrigen. Das Einhalten dieser Vorschrift ist natürlich bei so vielen Beobachtern, von denen jeder mit andern Hilfsmitteln arbeitet, nicht möglich; kann doch nach Schuster allein Änderung der Dicke der strahlenden Schicht schon die Intensitätsver-

hältnisse verschieben. Da wir jedoch im allgemeinen die Dicke nur innerhalb geringer Grenzen ändern können, dürfte deren Einfluß nicht zu groß sein.

Das zur Beantwortung unser zweiten Frage (cfr. oben) vorliegende Material ist sehr dürftig, so daß wir auch auf diese keine ausreichende Antwort erhalten werden, zumal gerade hierbei die verschiedene Empfindlichkeit des Auges in hohem Maße in Betracht kommt. So findet Fievez, daß bei Schwächung des Lichts, während Stromstärke und Druck konstant bleiben, zuerst die violette, dann die rote und als letzte die grüne Wasserstofflinie verschwindet. Nach Trowbridge und Richards kommen zuerst die gelben und grünen Teile des zweiten Spektrums und allmählich die anderen heraus. Hier muß eben das Auge durch das Bolometer oder die Thermosäule ersetzt werden.

Beim Stickstoff beobachtet Wüllner, daß immer zuerst die blauen und violetten Teile des Spektrums sichtbar werden, beim Sauerstoff, daß zuerst die grünen, dann die gelben Teile erscheinen und mit abnehmendem Druck auch die Teile kleinerer Wellenlängen hervorkommen. Diese erscheinen bei parallel geschalteter Kapazität bereits bei höherem Druck. Im Einklang damit steht, daß beim allmählichen Verschwinden des Sauerstoffs durch Oxydation zuerst die weniger brechbaren Strahlen wegzufallen scheinen (Plücker).

Im allgemeinen gilt, was schon Plücker beobachtet hat, daß man bei parallel geschalteter Flasche oder vorgeschalteter Funkenstrecke das Linienspektrum, ohne dieselben, also bei geringerer Energiezufuhr, die Banden erhält. Ganz so einfach scheinen die Verhältnisse allerdings nicht immer zu liegen. Wüllner erhielt mit Flasche und Funkenstrecke zugleich Banden- und Linienspektrum und Wiedemann bei Vergrößerung der äußeren Funkenstrecke zunächst Intensitätszunahme des zweiten Wasserstoffspektrums, dann aber Abnahme, während das erste noch intensiver wurde und schließlich plötzlich verschwand. Nach einer späteren Mitteilung findet er dagegen kontinuierliche Abnahme des zweiten Spektrums mit wachsender Funkenstrecke, das ohne dieselbe allein sichtbar war. Wie Funkenstrecke scheint auch Kapazität zu wirken. Während nach Trowbridge und Richards bei Verwendung eines Hochspannungsakkumulators bei einem Druck von 0,05 bis 3 mm die beiden Wasserstoffspektra nahe gleiche Intensität haben, ist bei parallel geschaltetem Kondensator bei 1 mm nur das erste Spektrum zu sehen; dabei werden die Linien mit Ausnahme von $H_\alpha$ an den Rändern verwaschen. Auch bei Anwendung äußerer Elektroden wird nach Hasselberg das zweite Spektrum schwächer, ebenso $H_\alpha$ und $H_\gamma$

und nur $H_\beta$ bleibt relativ hell; bei Röhren mit Längssicht ist jedoch das zweite Spektrum zu sehen. Druckerhöhung bringt unter Umständen ähnliche Wirkungen wie die Funkenstrecke hervor: so erhielt er beim Stickstoff bei geringem Druck das Banden-, bei hohem Druck oder Funkenstrecke das Linienspektrum. Beim Argon und Sauerstoff bringen bekanntlich Änderungen in Druck und Entladungsart neue Linienspektra hervor. Im Anschluß hieran seien einige Beobachtungen von Secchi mitgeteilt, die uns den Einfluß der Entladungsbedingungen, dargestellt durch die verschiedenen Querschnitte der Geißlerröhre, zeigen. Läßt man die Entladungen einer Elektrisiermaschine mit vorgeschalteter Funkenstrecke von geeigneter Länge, oder die eines Induktoriums mit parallel geschalteter Kapazität durch ein Geißlerrohr gehen, dessen Kapillare einen Durchmesser von etwa 3 mm hat, während derselbe für die weiteren Teile 12—13 mm beträgt, so erhält man in jener das Linien-, in dieser gleichzeitig das Bandenspektrum des Stickstoffs. Analog verhalten sich Brom, Chlor und Wasserstoff, doch sind die Bedingungen für das Auftreten der Linienspektra bei den einzelnen Gasen sehr verschieden: in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserdampf erhält man nämlich gleichzeitig die Banden des Stickstoff- und die Linien des Wasserstoffspektrums.

Damit haben wir uns schon den Gasgemischen zugewandt. Solche liegen — unbeabsichtigt — bei sehr vielen Beobachtungen vor, infolge der fast nie in einem Gase fehlenden Verunreinigungen. In erster Linie kommt hier das Quecksilber in Betracht. Schon Plücker und Hittorf finden, daß dieses Element auch bei Gegenwart anderer Substanzen in den geringsten Spuren nachweisbar ist. Sie erklären dies dadurch, daß Quecksilber dem Strom einen sehr geringen Widerstand entgegensetzt; tatsächlich ist sein Potentialgradient in der ungeschichteten positiven Lichtsäule sehr klein (Heuse), dagegen ist sein Kathodenfall größer wie der des Stickstoffs (Warburg: 340 gegen etwa 220 Volt). Auch Vogel beobachtet, daß in Wasserstoff- und Stickstoffröhren das Quecksilberspektrum zu sehen ist; erhitzt man eine Röhre, die ein paar Tropfen Quecksilber enthält, so unterdrückt dessen Spektrum das Stickstoffspektrum vollkommen. Bildet der Quecksilbertropfen selbst die eine Elektrode, so treten nach Garbasso verschiedene Erscheinungen auf, je nachdem ob der Tropfen Anode oder Kathode ist. Im ersten Fall sieht man die Stickstoffbanden und nur schwache Quecksilberlinien, bei Stromumkehrung wird das Stickstoffspektrum schwach und die Quecksilberlinien sehr hell. Während im allgemeinen Quecksilber also leicht durch sein Spektrum nachzuweisen

ist, finden Liveing und Dewar, daß es im Kohlenoxyd erst bei geringem Druck auftritt. Man kann die Quecksilberlinie merklich abschwächen durch Verwendung von Funkenstrecke oder Kapazität (Schumann), wobei auch gleichzeitig die im Wasserstoff leicht auftretende Cyanbande $\lambda$ 3885,5 verschwindet oder wenigstens schwächer wird; steigert man dabei den Druck über 32 mm hinaus, so nehmen $H_\beta$ und $H_\gamma$, die an dieser Stelle ein Minimum haben, wieder an Intensität zu.

Namentlich Verunreinigungen scheinen auf die Intensität des Quecksilberspektrums im Wasserstoff Einfluß zu haben. So kann Crookes bei sehr großen Vorsichtsmaßregeln betreffs der Reinheit des Wasserstoffs kein Quecksilberspektrum sehen; es tritt aber um so leichter auf, je stärker der Wasserstoff verunreinigt ist. Dabei braucht das Quecksilberspektrum nicht in allen Teilen der Röhre gleichzeitig sichtbar zu sein; z. B. zeigt bei einem Druck von 4 mm bei aus Palladium ausgetriebenem Wasserstoff derjenige Teil der Schichten, welche dem positiven Pol zugewendet sind, nur Wasserstoff-, der andere Wasserstoff- und Quecksilberlinien, bei 2 mm das Licht an der Kathode Wasserstoff- und Quecksilberlinien, die ihr nächsten (blauen) Schichten nur Quecksilber-, die übrigen Wasserstoff- und schwache Quecksilberlinien. Crookes teilt ferner ein paar Daten über das Verhältnis der Intensitäten dieser beiden Spektra mit. Ist das Quecksilberspektrum intensiver als das des Wasserstoffs, und schaltet man in den Entladestromkreis einen Widerstand von 500 000 $\Omega$ ein, so überwiegen die Wasserstofflinien an Intensität die des Quecksilbers, welche nur noch schwach sind. In ähnlicher Weise wirkt Änderung in der Art oder Zahl der Unterbrechungen des Induktoriums. — In Schwefel und Jod ist Quecksilber spektralanalytisch nicht nachweisbar. Tritt es im Wasserstoff auf, so erscheint zuerst immer die grüne, vom Wasserstoff die rote Linie; Abkühlung der Röhre wird wegen der damit verbundenen Verringerung der Dampfspannung das Quecksilberspektrum (so wie überhaupt das von leicht kondensierbaren Verunreinigungen herrührende Leuchten) zum Verschwinden bringen. Es tritt erst bei längerem Stromdurchgang wieder auf (Koch).

Bringt man die Geißlerröhre in ein kräftiges Magnetfeld, so kommt meist das vorher unsichtbare Quecksilberspektrum hervor, während die ursprünglichen (Banden) Spektra (Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe) schwächer werden oder verschwinden, andere Verunreinigungen verschwinden meist im Magnetfeld, nur tritt unter Umständen infolge der größeren entladenen Energie die Natriumlinie auf (Berndt). Auch diese zeigt sich nicht immer in der ganzen Röhre;

so beobachtet Cazin, daß die $D$-Linien bei Funken durch Stickstoff am negativen Pol auftreten und bei Stromwechsel ihren Platz tauschen. Im allgemeinen wirkt das Natrium abschwächend wie das Quecksilber: sobald sein Spektrum hell wird, verschwindet das Gasspektrum (Hasselberg). Nach Goldstein ist aber diese Verminderung der Intensität nur eine teilweise; wenn man Luft mit Natriumdampf schwängert, so wird das Spektrum vom Grün bis zum Violett sehr schwach, während der Teil vom Rot bis zum beginnenden Grün sehr intensiv ist. Umgekehrt schwächt ein Sauerstoffzusatz die Intensität gerade dieser Stickstoffbanden stark. Ähnlich wirkt Sauerstoff auf das Wasserstoffspektrum ein, wo es das zweite Spektrum zum Verschwinden bringt, während sich gleichzeitig die blaue Farbe der Kapillare in rot ändert (Hutton). Dagegen sind Spuren von Wasserstoff in Sauerstoff spektralanalytisch nicht nachzuweisen (Vogel), doch soll ein geringer Wasserstoffzusatz sogar die Intensität des Sauerstoffspektrums steigern (Paalzow und Vogel). Im Stickstoff ist nach Angabe von Garbasso Wasserstoff immer zu sehen. Reduzieren sich diese beiden Spektra auf ihre grünen Linien, so hängt das Intensitätsverhältnis von dem Mengenverhältnis der beiden Gase ab; bei Temperaturerniedrigung (?) verschwindet das Stickstoffspektrum völlig (Frankland und Lockyer).

Ein paar Angaben über die Reihenfolge des Verschwindens der Linien in einem Gemisch von Wasserstoff, Stickstoff und Quecksilber bei Abnahme des Druckes verdanken wir Waltenhofen. Als erstes verschwindet das Stickstoffspektrum, und zwar zunächst die roten, gelben und violetten Linien, dann die grünen und schließlich die blauen: es folgen nacheinander die gelbe Quecksilber-, die rote und die blaue Wasserstofflinie, während zum Schluß $H_\beta$ und die grüne und violette Quecksilberlinie gleichzeitig verschwinden. Ist aber nur wenig Wasserstoff in dem Gemisch vorhanden, so erlöschen die rote und violette Wasserstofflinie eher als die violetten Banden des Stickstoffs und die gelbe Quecksilberlinie. Bei diesen Resultaten spielt auch wieder das subjektive Empfinden des Auges mit, denn man kann dieselben auch durch einfache Abschwächung des Lichtes, z. B. Verengerung des Spaltes, erhalten.

Wir haben bis jetzt fast ausschließlich die Spektra elementarer Gase betrachtet, welche aufeinander nicht chemisch einwirken. Verlassen wir diese Voraussetzung, so werden dadurch die Verhältnisse recht kompliziert, denn einerseits wirkt der elektrische Funken zersetzend, andererseits verbindungsbildend, und zwischen den Produkten dieser beiden entgegengesetzten Wirkungen muß sich schließlich eine Art dynamischen Gleichgewichtszustandes bilden, von dem es abhängen wird, ob ich

das Spektrum der Verbindung oder das der Bestandteile erhalte. Dieses Gleichgewicht ändert sich nach Untersuchungen von Berthelot, sowie von Berthelot und Richard nicht kontinuierlich, sondern sprungweise nach multiplen Verhältnissen mit dem Druck, so daß also auch die Spektra innerhalb gewisser Grenzen vom Druck unabhängig sein werden. So beobachten sie in einem Gemisch von Wasserstoff und 1,7 Proz. Acetylen in Geißlerröhren das erste und zweite Wasserstoff- und das Swansche Spektrum, ebenso bei Wasserstoff und Benzindampf. Das zweite Wasserstoffspektrum (das sie fälschlich dem Acetylen zuschreiben) erscheint nur bei sehr schwachem Druck; schon bei 0,760 mm (und einigen Tausendsteln Acetylen) tritt nur das erste Spektrum auf, bei vielem Acetylen auch noch das Kohlenoxydspektrum, das — gerade wie das des Stickstoffs — sehr verschieden von dem bei Atmosphärendruck ist.

Ein Gemisch von Cyanwasserstoffsäure und Wasserstoff zeigt das erste und zweite Wasserstoff- und das Swansche Spektrum, wahrscheinlich auch die violetten Banden des Stickstoffs; bei Atmosphärendruck ist in diesem Gemisch das erste Wasserstoff- und das Swansche Spektrum wahrzunehmen. Fügt man Stickstoff oder Luft hinzu, so erscheint sofort das Stickstoffspektrum, das um so stärker wird, je größer die Stickstoffmenge ist. In Gemischen von Stickstoff (oder Luft) mit Wasserstoff und Benzindampf werden analoge Erscheinungen beobachtet.

Hieran schließen sich Untersuchungen von Liveing und Dewar. Sie beobachten in einem Gemisch von Wasserstoff mit einem geringen Prozentsatz Cyan das Wasserstoff- und das Cyanspektrum, das erstere natürlich intensiver. In einem Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff ist das Cyanspektrum nicht zu sehen, wohl aber photographisch nachweisbar, wieder ein Beweis dafür, wie notwendig es bei diesen Untersuchungen ist, das Auge durch das Bolometer zu ersetzen; dagegen ist das Spektrum des Cyans deutlich sichtbar, wenn man zum Stickstoff ein wenig von diesem Stoff hinzufügt. — Funken durch Kohlenoxyd bei Atmosphärendruck zeigen zunächst nur das Swansche Spektrum; verringert man den Druck, so lagern sich die Kohlenoxydbanden darüber und werden mit fortschreitender Druckerniedrigung allmählich intensiver als das Swansche Spektrum. Schaltet man Kapazität parallel, so wird dieses verstärkt; ist der Druck höher, so wird außerdem das Kohlenoxydspektrum geschwächt, und es treten Sauerstoff- und Kohlenstofflinien auf. Mischt man Kohlenoxyd mit ungenügend getrockneter Luft, so kann man bei geeignetem Druck gleichzeitig das Kohlenoxyd-, das Swansche und das Cyanspektrum erhalten; schaltet man

eine Leydener Flasche parallel, so muß man den Druck höher wählen. Läßt man den Funken zwischen Kohleelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überschlagen, so erhält man bis zu 20 Atmosphären hinauf das Swansche-, in Kohlenoxyd auch noch das Kohlenoxydspektrum, das aber mit wachsendem Druck immer schwächer wird.

Um den Einfluß der Entladungsart auf das chemische Gleichgewicht der Gase zu zeigen, will ich nur eine Beobachtung von Wiedemann und Ebert anführen: Bei Anwendung der Influenzmaschine zeigen Quecksilberhalogene nur das Verbindungsspektrum; verwendet man dagegen den Strom eines Induktoriums, so treten daneben auch Quecksilberlinien auf, die aber bei großer Dampfmenge verblassen.

Ich habe schon verschiedentlich darauf hingewiesen, daß man aus dem Nichtauftreten eines Spektrums in einem Gemisch von Gasen nicht auf die Abwesenheit des betreffenden Gases schließen darf. Es kann z. B. das Spektrum so schwach sein, daß es vom Auge nicht mehr wahrgenommen wird, oder aber es können die Entladungsbedingungen nicht zum Hervorbringen dieses Spektrums geeignet sein; es beweisen uns das die bereits gelegentlich erwähnten Unterschiede im Spektrum an der Kathode und Anode (positives und negatives Stickstoffspektrum). Diese Einwirkung der Entladungsbedingungen wird sich natürlich auch bei den Gasgemischen bemerkbar machen und es können uns deswegen Beobachtungen, die sich auf das Auftreten der Spektra in den verschiedenen Teilen der Röhre beziehen, auch Rückschlüsse gestatten auf die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse und die Entstehung der elektrischen Gasspektra (Erregung der Schwingungen). Aus diesem Grunde teile ich die darauf bezüglichen Beobachtungen hier mit, obwohl sie ursprünglich angestellt wurden, um eine elektrolytische Leitung des elektrischen Stroms zu beweisen.

In der schon erwähnten Arbeit beschreibt Garbasso den folgenden Versuch. Läßt man die elektrische Entladung zwischen zwei mit Lithium-, Natrium-, Caesium- oder Thalliumchlorid befeuchteten Elektroden übergehen, so beobachtet man an der Kathode nur das Lithium-, an der Anode nur das Stickstoffspektrum. In einem Geißlerrohr mit Ammoniak oder Chlorwasserstoff treten an der Kathode nur Wasserstoff, an der Anode anfangs nur Stickstoff, resp. Chlor, später auch hier Wasserstoff auf, was von Thomson bestätigt wird, der die Erscheinungen weiter verfolgt. Läßt man in ein mit Wasserstoff gefülltes Rohr etwas Chlor treten, so ist das Spektrum des letzteren nur am positiven Pol hell, während es am negativen nicht sichtbar ist; nach einiger Zeit wird es bedeutend schwächer. Wird mehr Chlor hinzugelassen, so bleibt

sein Spektrum bestehen, und zwar ist es an der Anode stärker. Kehrt man die Stromrichtung um, so blitzt es zunächst an der alten Anode für etwa zwei Sekunden hell auf, verschwindet dann allmählich und tritt in entprechendem Maße an der neuen Anode auf. Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn man Brom zu Wasserstoff hinzufügt, während jenes nur an der Kathode erscheint, wenn man es zu Chlor treten läßt. Analog ist in einem Gemisch von Luft und Natrium nach zweistündigem Stromdurchgang dieses nur an der Kathode nachzuweisen, wo es sehr hell ist.

Thomson stellt dann weitere Versuche an in einem durch eine Aluminiumscheibe getrennten Rohr, von der die eine Seite als Kathode (negative Seite), die andere als Anode wirkt. Bei Chlorwasserstoff und Ammoniak ist Wasserstoff hell auf der negativen, Chlor, resp. Stickstoff auf der positiven Seite; bei Schwefelmonochlorid und Siliciumchlorid ist Chlor heller auf der negativen, Schwefel, resp. Silicium auf der positiven Seite. Bei $CH_3Cl$, $CH_2Cl_2$, $CHCl_3$ und $CCl_4$ sind auf der negativen Seite Chlor und Wasserstoff hell, auf der positiven erscheint für einen Augenblick das Swansche, dann das Kohlenoxydspektrum. In Alkoholdampf bemerkt man auf der positiven Seite das Swansche, auf der negativen Seite das Kohlenoxydspektrum und nach einiger Zeit hier auch Wasserstofflinien; nach längerem Stromdurchgang erscheint auf beiden Seiten das Kohlenoxydspektrum, dazu an der Kathode das Wasserstoffspektrum. In ähnlicher Weise verhalten sich alle Verbindungen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. — In Kohlenoxyd, das beiderseits das Kohlenoxydspektrum zeigt, tritt beim Zulassen von Wasserstoff an der positiven Seite das Swansche Spektrum auf, ebenso, wenn man Wasserstoff zu Cyan hinzufügt.

Die Thomsonschen Resultate an Chlorwasserstoffgemischen werden von Morris-Airy bestätigt; während das Chlor nur an der Anode leuchtet, (und zwar gehören dazu bei 2 mm Druck mindestens 7 Proz.) ist es doch durch die ganze Röhre gleichmäßig verteilt, ein Beweis dafür, daß wir es nicht mit einer elektrolytischen Leitung der Gase zu tun haben, sondern daß das Chlor zur Lichtemission eben anderer Bedingungen bedarf als der Wasserstoff. Im Einklang damit gibt Callendar an, daß Wasserstoff meist an der Kathode auftritt, und auch Baly beobachtet zufällig einmal in einem Geißlerrohr Wasserstoff nur im negativen Glimmlicht. In einem Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff ist das resultierende Spektrum zunächst ein Gemisch beider: nach einigen Sekunden wird das negative Glimmlicht rot, und dann sind nur noch hier Wasserstofflinien nachzuweisen: dies bleibt auch

bestehen, wenn man jetzt die beiden Teile der Röhre abschmilzt. Analoge Resultate erhält Baly mit Stickstoff, Kohlenoxyd, schwefliger Säure, Jod und Quecksilberdampf, und zwar erschien immer das schwerere Gas im negativen Glimmlicht.

R. Schmidt beobachtet in einem Argon-Heliumgemisch, daß der Faden in der Kapillare je nach der Stromrichtung intensiv blau oder rötlich erglänzte, während gleichzeitig im Spektrum die Argon- oder Heliumlinien intensiver waren; im ersteren Falle war auch die gelbe Heliumlinie nur äußerst schwach.

Wenn es nun auch feststeht, daß diese Unterschiede sich durch die verschiedenen Entladebedingungen an den beiden Elektroden erklären lassen, so sind doch die Anschauungen über die Vorgänge bei dem elektrischen Leuchten der Gase noch zu wenig gefestigt, als daß man den Versuch einer ins einzelne gehenden Erklärung machen könnte.

Auch bei den Gasgemischen haben wir eine ganze Menge einzelner Daten kennen gelernt; da aber bei weitaus den Meisten nähere Angaben der Versuchsbedingungen fehlen, so ist es nach dem bis jetzt vorliegenden Material nicht möglich, eine Antwort auf unsere Fragen zu geben. Wie bei den reinen Gasen ist es auch hier notwendig, Versuche mit systematischer Variation der einzelnen Faktoren anzustellen, über die ich in dem folgenden II. Teil — mit Ausnahme der photometrischen und Strahlungsmessungen — berichten will.

## II.

Beschäftigen wir uns auch hier zunächst wieder mit den einfachen Gasen. Wie schon oben erwähnt, führte das vielfache Auftreten des Wasserstoffs in den Spektren der Gestirne und die Abweichungen, die dieselben von den in Geißlerröhren für gewöhnlich erhaltenen zeigen, zur genaueren Untersuchung dieser Spektren. Auf der Sternwarte in Greenwich wurden deshalb vergleichende Intensitätsmessungen für verschiedene Drucke angestellt, deren Resultate sich am besten aus der folgenden kleinen Tabelle ergeben; dabei ist die Intensität von $H_\alpha$ immer gleich 10 gesetzt.

| Druck: | 387 | 297 | 217 | 150 mm |
|---|---|---|---|---|
| $H_\alpha$ | 10 | 10 | 10 | 10 |
| $H_\beta$ | 10 | 8 | 8 | 9 |
| $H_\gamma$ | 4 | 3—4 | 1 | 3 |
| $H_\delta$ | 1 | 0? | 0 | 0,1 |

War ferner die Intensität von $H_\alpha$ größer als die von $H_\beta$, so kehrte

sich das Verhältnis beim Einschalten einer Funkenstrecke um. — Die Beobachtungen sind zu wenig zahlreich, als daß man allgemeine Schlüsse daraus ziehen könnte.

Dasselbe gilt für einige Beobachtungen von Crookes: bei 36 mm war $H_\alpha$ sehr deutlich, $H_\beta$ schwach und $H_\gamma$ nicht wahrnehmbar, welche letztere erst bei einem Druck von 15 mm auftrat; auch er bestätigt das bereits früher erhaltene Resultat, daß mit abnehmendem Druck zunächst die blaue und dann die rote Wasserstofflinie verschwindet, das Spektrum sich also auf $H_\beta$ reduziert. Als Verunreinigung vorhandener Wasserstoff wird dagegen immer nur durch die rote Linie angezeigt.

Beim Stickstoffspektrum sind bei einem Druck von 55 mm zuerst die roten und gelben Banden zu sehen, die grünen und blauen sehr schwach; bei 1,94 mm erreicht das Spektrum ein Intensitätsmaximum, geht bei weiterer Druckverminderung in das Linienspektrum über, das sich auf die Wellenlängen 6100 bis 4000 und zum Schluß auf die Linie $\lambda$ 5670 reduziert. Auch das Kohlensäurespektrum, bei dem zunächst die blauen Banden verschwinden, reduziert sich auf den grünen Teil ($\lambda$ 5190 und 5600). Von einem Druck von 2,8 mm an stimmt das Verhalten des Kohlenoxydspektrums fast mit dem der Kohlensäure überein. Bei 12 mm tritt eine Linie $\lambda$ 5150 auf, deren Intensität mit abnehmendem Druck zunächst wächst, dann aber wieder abnimmt, bis sie bei 0,9 mm verschwindet; Crookes hält sie für eine Sauerstofflinie.

Wenden wir uns jetzt wieder den Gasgemischen zu, und verfolgen wir auch dort zunächst den Einfluß der fast immer als Verunreinigung auftretenden Quecksilber- und Natriumdämpfe. Wiedemann verfolgt den Einfluß derselben auf das Wasserstoff- und Stickstoffspektrum. Während bei gewöhnlicher Temperatur nur Wasserstofflinien sichtbar sind, treten beim Erhitzen auch Quecksilberlinien auf, die immer intensiver werden, bei 100 bis 200 Grad das Wasserstoffspektrum völlig zum Verschwinden bringen und zwar zunächst an der Anode, dann an der Kathode (dasselbe gilt auch für den Stickstoff). Beim Abkühlen tritt das Wasserstoffspektrum — außer im ersten Moment der Stromschließung — in der Kapillare nicht wieder hervor; es bedarf erst einer Abkühlung der Röhre mit Eis und Salz, ehe es wieder erscheint. Wiedemann nimmt zur Erklärung an, daß der an den Wänden der Kapillare kondensierte Quecksilberdampf dort wegen der größeren Stromdichte sofort wieder verdampft.

In einer überall gleich weiten Röhre, in welcher der Stickstoff einen Druck von 10 mm hatte, zeigten sich mit Induktionsstrom bei

240 Grad nur Quecksilberlinien, zwischen 230 und 210 Grad am negativen Pol neben diesen auch Stickstoff (gleichzeitig bildete sich der dunkle Raum); bei 160 Grad sind hier die grünen Stickstofflinien deutlich, während die des Quecksilbers immer schwächer werden und bei 130 Grad weniger intensiv sind als im positiven Lichtbündel. Erst bei einer Temperatur von 100 Grad treten hier und am positiven Pol Spuren der Stickstofflinien auf, die bei weiterer Temperaturerniedrigung mehr und mehr hervorkommen. Dasselbe Phänomen zeigt sich bei einem Stickstoffdruck von 30, 60 und 100 mm.

Auch wenn man das Quecksilber durch Natrium ersetzt, verschwinden beim Erhitzen das Wasserstoff- und Stickstoffspektrum, und zwar an der Anode eher als an der Kathode. Bei einer Temperatur, bei welcher das Glas weich zu werden beginnt, waren nur noch die gelben, grünen und blauen Doppellinien des Natriums vorhanden. Da nach dem Abkühlen die Wasserstoff- und Stickstofflinien wieder auftreten, so nimmt Wiedemann an, daß sich zwischen dem Natrium und dem Stickstoff keine chemische Verbindung gebildet habe, die das Verschwinden der Stickstofflinien erklären könne. Auch wenn man eine Röhre an einer Stelle weit unter Rotglut erhitzt, so bringen die verdampfenden Spuren von Natrium und anderen Metallen das Wasserstoff- und Stickstoffspektrum völlig zum Verschwinden, während gleichzeitig die Metalllinien auftreten, eine Wirkung, die auch durch sehr intensive Funkenentladungen erreicht wird.

Wiedemann erklärt die beobachteten Erscheinungen durch die Annahme, daß der Quecksilberdampf in einem Gemisch von Gasen und Dämpfen hauptsächlich die Stromleitung übernimmt, nachdem er die Unrichtigkeit einer Reihe anderer Erklärungsversuche experimentell nachgewiesen. Es folgt dies z. B. daraus, daß bei 10 mm Stickstoffdruck und 220 Grad das Stickstoffspektrum deutlich neben dem Jodspektrum zu sehen ist, obwohl der Dampfdruck des Jods bedeutend größer ist, als der des Quecksilbers bei dem analogen Versuch. Ebenso zeigt ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff stets beide Spektra (was allerdings spätere Versuche als unrichtig erwiesen haben).

Auf die Erklärungsversuche Wiedemanns für das Entstehen der Spektra will ich hier nicht eingehen, da dieselben heute kaum noch ausreichen dürften und durch andere — umfassendere — Erklärungen ersetzt sind.

Mit dem spektralanalytischen Nachweis eines Gases in einem Gasgemenge beschäftigt sich Lengyel. In einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff oder Wasserstoff und Stickstoff ist bei größerem

Druck nur Wasserstoff zu sehen (selbst wenn 90 Proz. des Gemisches Sauerstoff ist). Von dem Sauerstoffspektrum erscheinen zuerst die roten Linien, und zwar bei um so höherem Druck, je mehr Sauerstoff in dem Gemisch vorhanden ist; vom Stickstoffspektrum zuerst die violetten Banden, mit abnehmendem Druck dann die blauen, grünen, orange und zum Schluß die roten Banden. Der Stickstoff ist schon bei höherem Druck durch sein Spektrum nachzuweisen als der Sauerstoff, verschwindet aber mit abnehmendem Druck schneller als dieser. In einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff ist zunächst nur das Stickstoffspektrum zu sehen, mit abnehmendem Druck erscheint auch das des Sauerstoffs. Lengyel kommt zu dem Schluß, daß in dem Spektrum eines Gasgemisches sehr oft das Spektrum des einen Gases ganz fehlen oder auch unvollständig sein kann. —

Best gibt an, daß spektroskopisch nachweisbar sind in einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff bei 760 mm 1,1 Proz. Stickstoff, bei 260 mm 3,6 Proz., bei 90 mm ca. 2,5 Proz.; ferner bei 760 mm 0,25 Proz. Wasserstoff in Stickstoff, 0,8 Proz. Stickstoff in Sauerstoff und 4,5 Proz. Sauerstoff in Stickstoff. Man ersieht daraus, daß in einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff zuerst das Wasserstoffspektrum und in einem solchen von Stickstoff und Sauerstoff zuerst das des Stickstoffs auftritt. — All diese Angaben, sowohl die von Best wie die von Lengyel, hängen natürlich noch ab von den sonstigen Versuchsbedingungen, Stromstärke und Entladungsart.

Mit der Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises von Argon und Helium in Wasserstoff oder Stickstoff oder auch ineinander beschäftigten sich Collie und Ramsay, und zwar in elektrodenlosen Röhren bei Verwendung eines mit 8 Volt primär gespeisten Induktoriums. Ihre Resultate lassen sich nicht gut in wenige Worte zusammenfassen, weshalb ich dieselben — wenigstens im Auszuge — direkt mitteilen will.

In einem Gemisch von 50 Proz. Helium und 50 Proz. Wasserstoff ist bei 1,74 mm die rote Wasserstofflinie sehr stark, die grüne stark und die blaue sichtbar, während beim Helium die rote Linie schwach, die gelbe sichtbar, die grüne schwach und die violette zweifelhaft ist.

In einem Gemisch von 33,3 Proz. Helium und 66,7 Proz. Wasserstoff ist bei 2,61 mm das Heliumspektrum noch nicht sichtbar, nimmt dann aber mit abnehmendem Druck an Intensität zu und ist bei 0,012 mm bereits heller als das Wasserstoffspektrum. Bei diesen Versuchen war das zweite Wasserstoffspektrum sehr deutlich sichtbar.

In einem Gemisch von 20 Proz. Helium und 80 Proz. Wasserstoff

ist bei einem Druck von einigen Millimetern das Heliumspektrum unsichtbar, bei 0,73 mm ist die grüne Linie bereits stark, während die gelbe gerade sichtbar wird; mit abnehmendem Druck wird das Heliumspektrum heller, bei 0,12 mm kommt auch die rote Linie hervor.

Ebenso ist in einem Gemisch von 9 Proz. Helium und 91 Proz. Wasserstoff (bei 1,45 mm) zuerst die grüne Heliumlinie sichtbar, während die gelbe erst bei 0,24 mm auftritt.

Wir sehen also, dass selbst bei geringem Druck erst 10 Proz. Helium im Wasserstoff nachweisbar sind, während bereits $^1/_{1000}$ Proz. Wasserstoff in Helium, und zwar bei allen Drucken zu sehen sind; daß ferner beim Helium erst die grüne, dann die gelbe und schließlich die rote Linie auftritt, womit auch die Beobachtung in Einklang steht, daß bei Druckveränderung die Intensität der gelben Linie in geringerem Maße gesteigert wird als die der grünen. Einschalten von Funkenstrecke oder Leydener Flasche ist fast ohne Einfluß.

In einem Gemisch von Helium und Stickstoff ist $^1/_{100}$ Proz. Stickstoff noch spektroskopisch nachweisbar, während — selbst bei niedrigem Druck — 10 Proz. Helium schwer zu erkennen sind. Die Reihenfolge des Auftretens der Heliumlinien ist dieselbe wie im Wasserstoff, doch kommt die grüne Linie im Stickstoff erst bei kleinerem Druck hervor als im Wasserstoff.

In Helium sind noch 0,05 Proz. Argon nachweisbar und zwar bei allen Drucken. Wird die Argonmenge verringert, so bleiben nur die grünen und orangen Teile des Spektrums sichtbar; bei Einschaltung von Funkenstrecke treten blaue Linien auf, die aber nicht die Intensität der orange und grünen erreichen. Bei Verringerung des Druckes wird das Heliumspektrum zunächst stärker, nimmt dann aber wieder ab bis zum völligen Verschwinden, während das Argon sichtbar bleibt. Selbst bei diesem günstigsten Druck des Intensitätsmaximums sind erst 20 Proz. Helium in Argon zu erkennen.

Fügt man Argon zu Stickstoff hinzu, so sind bei etwa 1 mm noch 0,08 Proz. Stickstoff nachweisbar; bei geringerem Druck (0,18 mm) sind aber selbst 0,42 Proz. nicht mehr wahrzunehmen. Dagegen sind erst 37 Proz. Argon in Stickstoff zu erkennen, allerdings bei jedem Druck, und zwar nur durch den roten Teil des Spektrums, während der grüne fehlt (der gelbe wird durch den entsprechenden Teil des Stickstoffspektrums verdeckt). In Sauerstoff, in dem 2,3 Proz. Argon bei 1,04 mm schwer zu unterscheiden sind, ist gerade der rote Teil des Argonspektrums unsichtbar, während der grüne schwach sichtbar ist; bei

Druckverminderung wird das Spektrum schwächer. Sauerstoff vermindert also die Intensität des Argonspektrums bedeutend. —

III.

Wir haben bereits oben gesehen, mit welchen Hilfsmitteln man die ausgestrahlte Energie messen oder vergleichen kann, und gefunden, daß das hierzu geeignetste Instrument die Thermosäule oder das Bolometer ist. Da dasselbe seinerzeit nicht empfindlich genug war, um die Messung der Intensität einer einzelnen Linie zu gestatten, vermochte Ångström nur die Gesamtstrahlung zu bestimmen, und zwar mißt er diese einmal direkt, dann unter Zwischenschaltung einer Alaunplatte. Diese absorbiert die ultraroten Wellen und läßt die dem sichtbaren Spektralgebiet angehörigen, ohne große Schwächung durch; man erhält also auf diese Weise diejenige ausgestrahlte Energie, die dem sichtbaren Teil der Gesamtstrahlung angehört. Da aber die Alaunplatte noch ein wenig von dem an das Rot anschließenden Ultrarot durchläßt, gilt dies nicht ganz genau. — Ångström erhält für die Strahlung der positiven Lichtsäule die folgenden Resultate.

Bei konstantem Druck ist sowohl die Gesamtstrahlung, wie diejenige des sichtbaren Teils des Spektrums proportional der Stromstärke; daraus folgt, daß das Verhältnis beider, sowie überhaupt die spektrale Verteilung der Energie, bei konstantem Druck von der Stromstärke unabhängig sein muß.

Beim Wasserstoff nimmt die Gesamtstrahlung ($J$) mit wachsendem Druck zu bis zu einem Maximum (für 1,02 mm) und fällt dann wieder ab, während diejenige des sichtbaren Teils ($L$) mit wachsendem Druck kontinuierlich abnimmt. Beim Stickstoff erreicht dagegen die Strahlung bei 3,6 mm ein Minimum; beim Sauerstoff ließen sich keine Messungen anstellen, da die ausgestrahlte Energie zu gering war. Die Gesamtstrahlung verschiedener Gase ist also sehr verschieden, und zwar steht dieselbe in keiner erkennbaren Beziehung zu ihrem Absorptionsvermögen oder auch dem Potentialgefälle in denselben.

Da also im allgemeinen die Gesamtstrahlung mit wachsendem Druck zunimmt, und zwar für kleine Drucke zunächst langsam, dann schneller, und die Lichtstrahlung mit zunehmendem Druck abnimmt, ist das Verhältnis beider ($L/J$) vom Druck abhängig; es muß sich also die spektrale Verteilung der Energie mit dem Druck ändern. Das Verhältnis $L/J$ nimmt im allgemeinen mit abnehmendem Druck zu, oder anders ausgedrückt, die Intensitätsverteilung ändert sich derart, daß mit abnehmendem Druck der Schwerpunkt der spektralen Energie-

verteilung nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird. Es steigt z. B. beim Stickstoff bei einem Druck von 0,1 mm das Verhältnis $L/J$ bis auf den Wert 0,95, der optische Nutzeffekt beträgt also 95 Proz., während der Nutzeffekt der gesamten ausgestrahlten Energie nur etwa 8 Proz. beträgt. Es wird also nur ein beschränkter Teil der in der positiven Lichtsäule geleisteten Arbeit in Strahlung umgesetzt; dieser ist im allgemeinen um so kleiner, je größer der Druck des Gases, und für die verschiedenen Gase verschieden. Den nicht in Strahlung umgesetzten Betrag der Arbeit finden wir zum größten Teil als Wärme wieder. Es folgt daraus, daß die Strahlung der Gase eine, oder zum mindesten keine reine Temperaturstrahlung ist. Hochspannungsakkumulator und Induktorium geben im allgemeinen die gleichen Resultate.

Am engsten schließen sich hieran wohl die Untersuchungen von Drew an, welcher die Strahlung einer mit Luft gefüllten Geißlerröhre mittels eines sehr empfindlichen Radiometers untersucht, und zwar mißt auch er einmal die Gesamtstrahlung, das andere Mal den Betrag derselben, welcher durch eine Schicht Wasser von 1 cm Dicke, eingeschlossen in einen Glastrog mit 1 mm starken Wänden, hindurchgegangen ist. Obwohl dieses bei weitem nicht die ganze, dem ultraroten Teil des Spektrums angehörige Energie absorbiert, sei es uns doch gestattet den hindurchgelassenen Teil als die dem sichtbaren Spektralgebiet entsprechende Strahlung zu bezeichnen. — Die Druckmessungen erfolgten mit einem Mac Leodschen Manometer, die Evakuierung durch eine Geryk-Ölluftpumpe. Da ferner Verbindungen durch Gummischläuche hergestellt waren und in der Anordnung sich mehrere eingefettete Hähne befanden, so war die Luft mit Quecksilber und Kohlenwasserstoffen verunreinigt, auf deren völlige Abwesenheit Ångström gerade besonders geachtet hatte.

Bei Verwendung eines gewöhnlichen Induktoriums findet Drew zunächst, daß in engen Röhren (9 mm Durchmesser) die ausgestrahlte Energie größer als in weiten (18 mm Durchmesser; beide 10 cm lang) ist; zu den weiteren Untersuchungen stehen ihm dann drei verschiedene Stromarten zur Verfügung:

1. dient ein Strom von 55 Volt mit 120 Wechseln per Sekunde als Primärstrom des Induktors,

2. ein solcher von 1000 Volt mit 240 Wechseln per Sekunde, auf 50 Volt herabtransformiert;

3. wurde dieser Strom ohne Transformierung direkt an die Röhre gelegt.

Alle drei ergaben angenähert dasselbe Verhältnis zwischen sichtbarer und Gesamtstrahlung. Für jede Stromart ist fernerhin die ausgestrahlte Energie proportional der Stromstärke; für dieselbe Stromstärke erreicht sie aber bei jeder Stromart einen anderen Wert. Es liegt dies an der Schwierigkeit, wenn nicht an der Unmöglichkeit einer exakten Messung der Stromstärke in dem Sekundärkreis des Induktoriums, bei dem ja bekanntlich jede Entladung aus mehreren Partialentladungen besteht. Drew meint, daß die mit einem geeigneten Ampèremeter gemessene Stromstärke immer noch von der Wellenform abhängt. Er verwendet deswegen fernerhin einen Gleichstrom von 4000 Volt, den acht hintereinander geschaltete Dynamomaschinen liefern. Die Stromstärke beträgt gewöhnlich 0,007 Amp.

Betrachten wir zunächst die Gesamtstrahlung, so ergibt sich aus den mitgeteilten Tabellen, daß sie in der engen Röhre größer als in der weiten ist, und zwar wächst das Verhältnis beider mit abnehmendem Druck (aus einer später mitgeteilten Tabelle würde allerdings Unabhängigkeit vom Druck folgen; bei der Unübersichtlichkeit der mitgeteilten Tabellen und der manchmal beträchtlichen Größe der Beobachtungsfehler ist es indes nicht möglich, eine Entscheidung zu treffen). In beiden Röhren nimmt die Gesamtstrahlung mit abnehmendem Druck (von 4,3 mm an), wie schon Ångström gefunden, wenig ab; bei Druckerniedrigung unter 1 mm treten Unregelmäßigkeiten auf; leider ist das hier vorliegende Beobachtungsmaterial so gering, daß es keine allgemeinen Schlüsse zuläßt.

Die sichtbare Strahlung allein ist in der engen Röhre bedeutend größer als in der weiten, und zwar scheint das Verhältnis beider vom Druck nahe unabhängig zu sein. Wir sehen also auch hier, daß sich das Energiezentrum nach den kürzeren Wellenlängen verschiebt. Die sichtbare Strahlung wächst mit dem Druck (cfr. auch Ångström), aber bedeutend langsamer als dieser; in der weiten Röhre scheint sie von 4,3 bis 1,5 mm nahe konstant zu bleiben, jedenfalls verdecken die Beobachtungsfehler hier ein weiteres Anwachsen derselben.

Daraus ergeben sich schon die Gesetze für die Abhängigkeit der sichtbaren zur Gesamtstrahlung vom Druck. Ihr Verhältnis ist zunächst bei großem Druck (4,3 mm) für die enge Röhre bedeutend größer als für die weite, mit abnehmendem Druck nähern sich aber die Werte für beide Röhren immer mehr bis sie bei 0,46 mm nahe aneinander gleich (hier beträgt der optische Nutzeffekt etwa 50 Proz.). Auch dieses Verhältnis nimmt mit wachsendem Druck zu, doch lassen sich be-

stimmte Gesetzmäßigkeiten aus den mitgeteilten Beobachtungen nicht herauslesen. Das Verhältnis der sichtbaren zur Gesamtstrahlung ist, wie schon Ångström gefunden, von der Stromstärke merklich unabhängig. Drew findet, daß, wenn man die Röhre vorher durch stärkeren Strom erhitzt hat, dies Verhältnis einen größeren Wert annimmt. Da aber eine äußere Erhitzung der Röhre auf dieselbe Temperatur ohne merklichen Einfluß ist, so spielen hier wohl andere Umstände mit. Ich würde etwa an eine Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch den stärkeren Strom denken, wodurch die Zusammensetzung des Gases eine andere werden würde.

Bei einer Messung des Potentialgradienten findet Drew, daß dieser bei abnehmendem Druck langsamer wächst, als der Druck abnimmt, ferner mit wachsender Stromstärke kleiner wird, aber unabhängig von der Temperatur ist.

Eine Untersuchung der Verteilung der Energie im Spektrum führt bei der engen Röhre bei einem Druck von 0,9 mm und Verwendung des erstgenannten Stromes von 120 Wechseln mit einer Stärke von 15 Milliamp. zu dem Resultat, daß Energiemaxima bei den Wellenlängen 0,66, 0,74, 0,89 und 4,75 $\mu$ und schwächere Maxima bei den Wellenlängen 1,03, 1,40, 2,75 und 4,4 $\mu$ liegen. Der optische Nutzeffekt beträgt in diesem Falle 20 Proz., und zwar liegt der Hauptteil der ausgestrahlten Lichtenergie bei der Wellenlänge 4,75 $\mu$.

Schließlich versucht Drew eine Erklärung zu geben durch die Ionenstoßtheorie. Ein näheres Eingehen auf seine Anschauungen dürfte sich aber hier erübrigen, da dieselben in der umfassenderen Theorie von Stark, auf die wir zum Schluß zurückkommen werden, mit einbegriffen sind.

Wie Ångström und Drew findet auch Nebel, daß die Intensität der Wasserstofflinien mit zunehmender freiwerdender Energie schneller als die Energie wächst, ein Resultat, welches er durch photometrischen Vergleich zweier käuflich bezogener Wasserstoffröhren mit dem Spektrum einer mit Kaiseröl gespeisten Lampe mittels des Vierordtschen Spektrophotometers erhält. Die Energie mißt er durch ein gleichzeitig in den Stromkreis eingeschaltetes Alkohol-Thermometer. Aus der dort freiwerdenden Energie und der an demselben gemessenen Potentialdifferenz bestimmt er ferner die Stromstärke. Es folgt aus der mitgeteilten Tabelle, daß die Intensität der Linien schneller als die Stromstärke wächst, und zwar am meisten für $H_\gamma$, am geringsten für $H_\alpha$, wenigstens wenn man nur die an der zweiten Röhre erhaltenen Resultate berücksichtigt, die Nebel selbst für die zuverlässigeren hält.

Aus den an der ersten Röhre erhaltenen Resultaten würde nur der erste Teil des Gesetzes folgen. Dieser steht im Widerspruch mit dem Ångströmschen und Drewschen Resultat, daß die Intensität proportional der Stromstärke ist, was seine Erklärung durch die Verwendung des Induktoriums und die bei demselben auftretenden oben bereits erwähnten Mißstände findet; ob dieselbe ausreicht, ist allerdings noch fraglich.

Den Resultaten und der Messungsmethode nach schließt sich organisch hieran die Arbeit von Lagarde. Ausgehend von der Tatsache, daß in den Protuberanzen, den Nebeln und den übrigen Gestirnen das Wasserstoffspektrum jedesmal ein anderes ist (z. B. nur aus der roten oder grünen Linie besteht), stellt er sich die Aufgabe, den Einfluß verschiedener Bedingungen auf die Intensität der Wasserstofflinien zu verfolgen.

Es sei mir gestattet, hier einige Beobachtungen, die Lagarde in seiner ausführlichen Einleitung erwähnt, und die eigentlich in den ersten Teil gehören, nachzuholen. Bringt man in ein mit Luft von 1 mm Druck gefülltes Geißlerrohr einen Wassertropfen, so sieht man nur die rote, grüne und blaue Wasserstofflinie; ebenso zeigt feuchte Kohlensäure nur $H_\alpha$ und $H_\beta$ ohne eine Spur von $H_\gamma$; der Wasserdampf scheint also Einfluß auf die Intensität der vier Fundamentallinien zu haben. Fügt man zu Wasserstoff von 9 mm Druck Spuren von Luft hinzu, so bleibt nur die violette Linie stark, die übrigen drei werden schwach. Verringert man den Druck, so verschwinden die Wasserstofflinien und die Stickstoffbanden bleiben allein übrig. In anderen Gemischen verschwindet das Spektrum des Stickstoffs und das des Wasserstoffs bleibt allein sichtbar, während man in dem Spektrum der Luft wieder nur Stickstoff, nie Sauerstoff wahrnimmt. Man erkennt daraus, in welcher Weise Beimengungen anderer Gase auf das Aussehen eines Spektrums einwirken, aber selbst in reinen Gasen können Änderungen darin hervorgebracht werden durch Änderungen der Entladungsbedingungen. So ist z. B. bei gewöhnlichem Druck und Anwendung eines großen Induktoriums und Kondensators $H_\delta$ beträchtlich verbreitert und sehr glänzend, während $H_\beta$ und $H_\gamma$ völlig fehlen.

Auch Lagarde benutzt zur Lichterregung der Geißlerröhre den Sekundärstrom eines von drei Bunsenelementen primär gespeisten Induktoriums. Die Stromstärke wird durch ein Galvanometer gemessen. Eine parallel zur Röhre geschaltete Funkenstrecke läßt erkennen, daß bei Druckerniedrigung von 6 bis 0,8 mm das Entladungspotential abnimmt, um dann wieder zu größeren Werten anzusteigen; dabei ist es

unabhängig von der Stromstärke. Es wird das von der Kapillare emitierte Licht (quer) betrachtet und seine Intensität durch ein gradsichtiges Spektrophotometer mit Nikols mit der einer Carcellampe verglichen.

Seine Messungen an den drei Wasserstofflinien $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ bei Drucken von 2 bis 0,2 mm bei verschiedenen Stromstärken ergeben das Resultat, daß, falls die Stromstärke $i$ in arithmetischer, die Intensität $J$ der Linien in geometrischer Reihe variiert und durch eine Gleichung von der Form $J = 10 a^{i-115}$ darstellbar ist, wo $a$ wenig größer als 1 und mit abnehmendem Druck etwas wächst. Bildet man aus den in verschiedenen Tabellen mitgeteilten Zahlen die Quotienten $J/i$, so ergibt sich, daß dieselben mit wachsender Stromstärke zunächst abnehmen bis zu einem Minimum und dann wieder ansteigen. Dieses Minimum rückt mit wachsendem Druck zu immer größeren Stromstärken, d. h. also, die Intensität wächst anfänglich langsamer, dann schneller als die Stromstärke.

Seine Beobachtungen bei konstanter Stromstärke und variablem Druck sind leider nicht miteinander vergleichbar, doch ergibt sich wenigstens das Resultat daraus, daß mit abnehmendem Druck die Intensität zunimmt, und zwar ändert sich die relative Intensität der roten und blauen Linie im Vergleich zur grünen. Die absolute Intensität der Linien kann man nicht unmittelbar miteinander vergleichen, da ja bei der verschiedenen Empfindlichkeit des Auges für die verschiedenen Wellenlängen physiologische Einflüsse mitsprechen. Sieht man hiervon ab, so findet Lagarde, indem er die Intensität der Linien bestimmt, bei der eine feine Streifung nicht mehr sichtbar ist, das Verhältnis der Intensitäten von $H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$ wie 160 : 30 : 0,5. Diese Zahlen sind aber, wie gesagt, rein subjektiv und hängen außerdem von den speziellen Versuchsbedingungen ab.

Inbetreff des wichtigsten Resultats, daß die Intensität der Linien nicht in gleicher Reihe mit der Stromstärke wächst, verweise ich auf das oben Gesagte. —

Für Stickstoff $\lambda$ 6060 findet Kalähne, daß die Intensität (gemessen durch ein Glansches Spektrophotometer) proportional der Stromstärke ist. Beim Quecksilber ($\lambda$ 5460 und 5790) wächst dagegen — bei konstantem Druck — die Intensität $J$ langsamer als die Stromstärke $i$, d. h. der Quotient $J/i$, der beim Stickstoff konstant ist, wird beim Quecksilber mit wachsender Stromstärke immer kleiner. Die Abweichung von der Konstanten beträgt bei einem Rohrdurchmesser von 3 mm bis zu 50 Proz., bei einem solchen von 8 mm nur

bis zu 30 Proz., nimmt also mit zunehmender Röhrenweite ab. Ob dies durch die geringere Stromdichte oder den kleineren Einfluß des Wärmeleitungsvermögens der Rohrwände bei weiteren Röhren bedingt wird, ist nicht zu entscheiden. — Empirisch ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Intensität und Stromstärke die Interpolationsformel $J = \sqrt{Ai + B^2} - B$, wo $A$ und $B$ Konstanten sind. Dieselbe stellt bekanntlich eine Parabel dar, deren Achse parallel der $i$-Achse ist. Mit abnehmendem Druck nimmt die Intensität zu, während diejenige des kontinuierlichen Hintergrundes der Linie $\lambda$ 5460 (die von der Intensität der Linie immer subtrahiert ist) abnimmt. Diese Abnahme, sowie die Zunahme der Intensität der Linie, ist nahe proportional der Druckabnahme. Das Verhältnis der Intensitäten der Linien und des Hintergrundes ist von der Stromdichte abhängig.

Kalähne hat auch den Potentialgradienten im positiven Quecksilberlicht in einem Rohr von 3 mm Durchmesser bestimmt zu 25,6 bis 19,4 Volt, je nach der Stromstärke, im Mittel also zu etwa 23 Volt. Er nimmt nämlich mit wachsender Stromstärke ab, nach der empirischen Formel $v = a - bi$ ($a$ und $b$ Konstante), und ist bei höherem Druck etwas größer (wie auch bei anderen Gasen). Zwischen der Intensität und der Stromarbeit $iv$ läßt sich keine einfache Beziehung aufstellen, doch nimmt der Quotient $J/iv$ mit wachsender Stromstärke ab.

Bei der Cadmiumlinie $\lambda$ 6439 (Rohrdurchmesser 8 mm) wächst dagegen die Intensität schneller als die Stromstärke, der Quotient $J/i$ nimmt also mit wachsender Stromstärke zu. Mit abnehmendem Druck wächst auch hier die Intensität; allerdings ist zu beachten, daß mit dem Druck zugleich die Dichte und die Temperatur variiert. Kalähne macht darauf aufmerksam, daß mit der Variation des Druckes die folgenden Änderungen auftreten können:

1. Kann bei gleicher Energiezufuhr (resp. konstanter Stromstärke) die absolute Größe des in Strahlung umgesetzten Teiles derselben variieren,

2. kann sich die relative Intensitätsverteilung zwischen den Linien desselben Spektrums und

3. die gleichzeitig nebeneinander bestehender Spektren verschiedener Ordnung ändern.

Die Richtigkeit der beiden ersten Punkte folgt bereits aus den Messungen Ångströms.

Diese Fragen decken sich der Hauptsache nach mit den von uns in der Einleitung aufgestellten. Noch aber reicht das uns vorliegende

Material nicht aus, um dieselben beantworten zu können. Es wird dies erst ermöglicht durch drei Arbeiten von Ferry, Berndt und Waetzmann, die ich deshalb an den Schluß stellen will, um vorher über einige Beobachtungen von Lewis und Langenbach zu berichten.

Gelegentlich einer Untersuchung über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Intensität der Gasspektra, mit denen wir uns später noch zu beschäftigen haben werden, teilt Lewis auch einige Beobachtungen an reinem Wasserstoff und Stickstoff in Röhren mit äußeren Elektroden nach Salet und Induktionsstrom mit. Die rote Wasserstofflinie und das zweite Spektrum erreichen bei konstanter Stromstärke bei etwa 3 mm ein Maximum der Intensität und nehmen mit wachsendem Druck schnell ab, während bei inneren Elektroden die Intensität bis zu den kleinsten beobachteten Drucken (0,6 mm) herab, beständig zunahm. Bei äußeren Elektroden verminderte sich die Intensität des ersten Wasserstoffspektrums schneller als die des zweiten, das bei einem Druck von 4 bis 5 cm allein sichtbar war. Stickstoff zeigte ein Maximum bei 3,5 mm und nahm oberhalb von 20 mm langsam mit zunehmendem Druck ab.

Der Druck der maximalen Intensität hängt von der Stromstärke ab. Ferner sind die Resultate abhängig von der Stromdichte; so war bei sehr weiten Röhren nur das zweite Wasserstoffspektrum sichtbar; bei engen Kapillaren oder mit zunehmender Stromstärke wuchs das erste Spektrum schneller als das zweite; letzteres war auch bei Verunreinigungen stets schwächer (in Übereinstimmung mit Schumann). Wenn also auch mit Änderung von Stromstärke und -dichte das erste und zweite Spektrum zugleich zu- oder abnehmen, so bleibt doch das Verhältnis ihrer Intensitäten dabei nicht konstant. —

Wie aus vielfachen Untersuchungen bekannt ist, verschiebt sich die Wellenlänge, welche die größere Energie ausstrahlt, bei der thermischen Strahlung des schwarzen, und überhaupt der festen Körper mit wachsender Temperatur nach kürzeren Wellenlängen. Unendlich dicke Gasschichten werden nun den Forderungen genügen, welche wir an den schwarzen Körper stellen (dass nämlich sein Absorptionsvermögen für alle Wellenlängen gleich eins sei). Für sie müßte also das obige Verschiebungsgesetz gelten. Da wir es aber bei den Gasen nicht mit Temperaturstrahlung zu tun haben, werden wir den Begriff der Temperatursteigerung besser durch den des Anwachsens der dem Gase zugeführten elektrischen Energie ersetzen. Bei den Beobachtungen stehen uns aber nur Gasschichten endlicher Dicke zur Verfügung. Aus den

im ersten Teile erwähnten Beobachtungen folgt bereits, daß wenigstens in gewissen Fällen dieses Verschiebungsgesetz trotzdem gültig ist. Selbstverständlich können wir es immer nur anwenden auf Linien, welche einer der Kayser und Rungeschen Serien angehören, da wir wohl annehmen müssen, daß jede Serie auf andere Weise entsteht. Zum Nachweis der Gültigkeit des Verschiebungsgesetzes für die leuchtenden Gase untersucht nun Langenbach die Intensitätsverteilung bei den Linien des Wasserstoffs, Lithiums und Heliums in Geißlerröhren, indem er sie mittels eines Glanschen Spektrophotometers mit dem Spektrum einer Glühlampe vergleicht. Den Strom liefert ein Induktorium von 20 cm Funkenlänge, das von 4, 6, 8 oder 10 Akkumulatoren primär gespeist wird.

Langenbach untersucht die drei Wasserstofflinien $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ bei Drucken von 0,5 bis 60 mm und findet, daß ihre Intensität mit wachsendem Druck wächst, ein Maximum erreicht für 2,5 bis 3,5 mm (dieser Druck wächst mit der Stromstärke) und mit weiter wachsendem Druck wieder abnimmt. Alle drei Linien verhalten sich dabei sehr ähnlich. Mit wachsendem Druck wächst die Intensität der roten Wasserstofflinie am meisten, es rückt also das Energiemaximum nach größeren Wellenlängen, d. h., Wasserstoff verhält sich wie ein fester Körper. Das gilt auch, wenn er nur als Verunreinigung in einem Gase vorkommt.

Beim Lithium erweist sich das Verschiebungsgesetz (an zwei Linien der ersten Nebenserie) ebenfalls als richtig. Dabei wächst die Intensität der der zweiten Nebenserie angehörenden Linie $\lambda$ 4972 stärker als die Intensität der der ersten Hauptserie ($\lambda$ 6708) und der sonstigen der zweiten Nebenserie ($\lambda$ 6104 und 4602) angehörenden. Das Verschiebungsgesetz gilt ferner auch für die Serien des Heliums, und zwar nimmt die Intensität der Hauptserie stärker zu als die der Nebenserien, und von diesen am stärksten diejenige, welche seinerzeit von Runge und Paschen dem Parhelium zugeschrieben wurde.

Schaltet man Selbstinduktion in den Entladungskreis ein, so ist ihre Wirkung so, als wenn die Temperatur erniedrigt würde. Es müßten also nach dem Verschiebungsgesetz die Linien längerer Wellenlängen relativ an Intensität zunehmen. Nun hat aber die Selbstinduktion ferner die Eigenschaft, die Linien außerordentlich scharf zu machen. Da nun im allgemeinen die Linien kürzerer Wellenlänge mehr verbreitert sind, werden gerade diese durch die Einführung der Selbstinduktion stärker konzentriert, wodurch ein Anwachsen ihrer optischen Helligkeit bewirkt wird, welche den ursprünglichen Effekt verdecken

kann. Das tritt z. B. beim Wasserstoff auf (auch als Verunreinigung), wo $H_\beta$ und $H_\gamma$ nicht in dem Maße geschwächt werden wie $H_\alpha$, während es beim Helium weniger zu Tage tritt.

Schaltet man in den Entladestromkreis eine Funkenstrecke, so tritt dadurch gleichfalls eine scheinbare Temperaturabnahme ein, die um so größer ist, je länger die Funkenstrecke ist. Daneben treten aber analoge Wirkungen wie bei der Selbstinduktion auf, so daß die Resultate am Wasserstoff dieselben bleiben. Das relative Anwachsen der Intensität von $H_\beta$ und $H_\gamma$ geht aber nur bis zu einer bestimmten Länge der Funkenstrecke, dann nehmen sie wieder ab und werden selbst kleiner als ohne dieselben. Ähnliche Resultate ergaben sich beim Helium. Je geringer im übrigen die Stromstärke ist, um so mehr macht sich der Temperatur erniedrigende Einfluß der Funkenstrecke bemerkbar.

Bei Parallelschaltung von Kapazität ändert sich das Intensitätsverhältnis der Wasserstofflinien fast nicht, doch werden namentlich $H_\beta$ und $H_\gamma$ verbreitert. Bei geringen Drucken tritt eine schwache Steigerung der Intensität ein. Bei höherem Druck und größerer Kapazität wird die Entladungsfarbe von grün in rot geändert und es treten eigenartige Komplikationen auf, vielleicht dadurch veranlaßt, daß in den Entladekreis Selbstinduktion eingeschaltet werden mußte, um die Verbreiterung der Linien nicht zu weit gehen zu lassen. Bei einem Primärstrom von 6 Akkumulatoren steigt für 1 bis 3 Leydener Flaschen die Intensität der drei Wasserstofflinien nahe gleichmäßig, bei einem solchen von 8 bis 10 Akkumulatoren steigt sie zunächst auch, aber ungleichmäßig; bei 8 Akkumulatoren tritt nämlich bei 2 Flaschen ein Intensitätsminimum, bei 10 Akkumulatoren und 3 Flaschen ein plötzliches rapides Sinken auf. Auch das Verhältnis der Intensität von $H_\alpha$ zu $H_\beta$ unterliegt ähnlichen Schwankungen, so daß selbst in einigen Fällen das Verschiebungsgesetz nicht gilt.

Ich kann nur immer wieder darauf hinweisen, daß es notwendig ist, die Intensitätsänderungen im Spektrum unter systematischer Variation der Versuchsbedingungen messend zu verfolgen. Soweit es sich um die Stromstärke handelt, war dies schon von Lagarde (und Kalähne) geschehen. Wegen der Schwierigkeit der Messung derselben bei Verwendung des Induktoriums war aber immerhin noch eine Neuuntersuchung bei verschiedenen Stromstärken erwünscht. Dies geschah dann zuerst in einer sehr gründlichen Arbeit von Ferry. Er achtete vor allem auf große Reinheit der Gase durch Vermeidung von Hähnen und Schliffen. Die einzige bei ihm mögliche Verunreinigung — allerdings in minimalen Mengen — dürfte Quecksilber sein, da eine mit

Schwefel und Kupfer gefüllte Röhre Quecksilberdampf nie völlig fern hält. Die 1 cm weite Geißlerröhre war mit Aluminium-Elektroden versehen, den Strom lieferte ein Hochspannungsakkumulator. Die Intensitätsmessung geschah durch Vergleichung mittels eines Vierordtschen Spektrophotometers mit einem Argandbrenner, der mit einem Druckregulator zum Konstanthalten des Gasdruckes versehen war. Die Stromstärke wurde von 1 bis 6 Milliampère, der Druck von 4 bis 0,25 mm variiert. Untersucht wurde Wasserstoff, aus mit Phosphorsäure angesäuertem Wasser elektrolytisch erzeugt, und Stickstoff, der aus Natriumnitrit und Ammoniumchlorid hergestellt war, in einigen wenigen Fällen auch Quecksilber in Stickstoff, das nach Entfernung der Schwefel-Kupferröhre von der Pumpe oder den Quecksilber-Abschlüssen in die Geißlerröhre gelangt war.

Gemessen wurde die rote Wasserstofflinie $\lambda$ 6563, die Stickstoffbanden $\lambda$ 6701, 6622, 6542, 6465, aus dem zweiten Wasserstoffspektrum die Wellenlängen 6198, 6069, 6052, 5735 und die Quecksilberlinie $\lambda$ 5460, letztere bei einem Stickstoffdruck von 0,6 mm, während der des Quecksilbers unbekannt war.

Für alle Linien ergaben sich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen die folgenden Resultate.

Bei konstantem Druck ist die Intensität proportional der Stromstärke, und bei konstanter Stromstärke wächst die Intensität mit abnehmendem Druck zunächst langsam und dann schneller, aber sonst in regelmäßiger Weise, und zwar für verschiedene Linien verschieden.

. Vergleichen wir die Intensitäten zweier Spektralbezirke, so ergibt sich beim Stickstoff, daß sie unabhängig von der Stromstärke ist, und daß mit abnehmenden Druck im allgemeinen die Linien kürzerer Wellenlänge stärker an Intensität zunehmen als diejenigen längerer Wellenlänge, doch scheint das Intensitätsverhältnis von $\lambda$ 6542 und 6451 nahe konstant zu bleiben. Kleine Abweichungen von dem allgemeinen Gesetz bei dem Verhältnis von $\lambda$ 6622 zu 6542 und 6465 bin ich geneigt, durch Beobachtungsfehler zu erklären. Beim zweiten Wasserstoffspektrum bleibt das Verhältnis der Intensitäten der Linien im allgemeinen konstant, nur $\lambda$ 6198 wächst schneller als die übrigen. Das erste Wasserstoffspektrum wächst mit abnehmendem Druck stärker als das zweite, nur bei 0,7 mm Druck ergeben sich Abweichungen. Ob hier tatsächlich eine Umkehrung des Verhältnisses eintritt, oder ob hier nur ein Beobachtungsfehler vorliegt, läßt sich natürlich bei einem Wert nicht entscheiden.

Wieder aufgenommen wurden diese Untersuchungen von Berndt, und zwar gleichfalls an Wasserstoff und Stickstoff. Auch hier wurde sorgfältig auf große Reinheit der Gase geachtet und alle Hähne und Schliffe vermieden. Inbetreff des Quecksilbers gilt das oben bei Ferry Gesagte. Die Geißlerröhre hatte die gewöhnliche Form, der kapillare Teil war 10 cm lang bei 4 mm Durchmesser, die Ansatzstücke mit den Hohlzylinder-Elektroden aus Aluminium hatten etwa 2 cm Durchmesser und waren 6 cm lang. Beobachtet wurde in Längssicht. Den Strom lieferte eine von einem Elektromotor angetriebene 20plattige Influenzmaschine. Die Intensitätsmessung geschah durch Vergleich mit einer Glühlampe hinter Seidenpapierschirm mittels Vierordtschen Spektrophotometers. Die Stromstärke variierte von 150 bis $1000 \cdot 10^{-6}$ Ampère, der Druck von 8 bis 0,1 mm. Der Wasserstoff war elektrolytisch aus 18proz. Phosphorsäure, der Stickstoff durch Überleiten von Luft über glühende Kupferspäne hergestellt, war also sogenannter atmosphärischer Stickstoff, d. h. schwach argonhaltig. Gemessen wurde $H_\alpha$ und die Stickstoffbanden $\lambda$ 5214 und 6069. Beim Wasserstoff trat stets — allerdings sehr schwach — die grüne Quecksilberlinie auf; beim Stickstoff war dies erst beim Erhitzen auf 200 Grad der Fall, wo beim Wasserstoff schwach auch noch die gelbe und violette Linie auftrat. — Es werden die Resultate von Ferry bestätigt, daß die Intensität proportional der Stromstärke ist, und daß sie mit abnehmendem Druck zunächst langsam und dann schneller wächst, und zwar für die verschiedenen Linien in verschiedenem Maße. Als neu hinzu kommt das Resultat, daß eine Temperatursteigerung um 200 Grad ohne Einfluß auf die Intensität der einzelnen Linien und damit auch auf die Intensitätsverteilung ist. Beim Wasserstoff wächst die Intensität der grünen Linie stärker als die der roten, beim Stickstoff nimmt dagegen die Bande längerer Wellenlänge stärker an Intensität zu als die der grünen, widerspricht also dem sogenannten Verschiebungsgesetz.

An demselben Apparat wurden diese Untersuchungen fortgesetzt von Waetzmann. Um die Intensitätsverhältnisse bei Gasgemischen photometrisch zu verfolgen, wiederholte er zunächst die obigen Messungen (an Stelle von Stickstoff $\lambda$ 6069 trat nur die Bande $\lambda$ 6013), in deren Bereich er noch $H_\beta$ und vom zweiten Wasserstoffspektrum die Wellenlängen 6013 und 5214 zog.

Er bestätigt die obigen Resultate betreffs der Abhängigkeit von Stromstärke und Druck, und zwar gilt auch wieder, daß $H_\beta$ stärker wächst als $H_\alpha$, während beim zweiten Wasserstoff- und beim Stickstoffspektrum die Teile längerer Wellenlänge an Intensitätszuwachs über-

wiegen; ebenso gewinnt bei Druckverringerung das erste Wasserstoffspektrum mehr an Intensität als das zweite.

Stellen wir noch einmal die Resultate zusammen, die wir an reinen Gasen erhalten. Es ist die Gesamtstrahlung, sowie auch die sichtbare Strahlung allein, sowie schließlich die Strahlung jeder einzelnen Wellenlänge für metalloïde Gase proportional der Stromstärke, also die Intensitätsverteilung unabhängig von der Stromstärke. Die Abweichungen von diesem Gesetz (Nebel und Lagarde) halte ich für bedingt durch Beobachtungsfehler, denn bei Lagarde wächst die Intensität zunächst langsamer wie die Stromstärke, dann schneller; bei Nebel erscheint mir die Strommessung nicht einwandsfrei. Die Abweichungen beim Quecksilber und Cadmium (Kalähne) sind allerdings so bedeutend, daß sie nicht durch Beobachtungsfehler zu erklären sind, daß also hier andere Verhältnisse obwalten müssen, deren Erkenntnis uns aber vorläufig noch abgeht.

Mit der elektrischen Arbeit steht die Strahlung in keinem einfachen Zusammenhang. An einer Quecksilberlampe findet Ladenburg allerdings, daß die mit einer Thermosäule gemessene Gesamtstrahlung und auch die der einzelnen Spektrallinien proportional dem Wattverbrauch wächst.

Gesamtstrahlung und sichtbare Strahlung sind in engen Röhren größer als in weiten. — Von der Temperatur des Gases ist die Intensität der Linien und damit die Intensitätsverteilung im Spektrum unabhängig.

Mit abnehmendem Druck nimmt die Gesamtstrahlung ab, die des sichtbaren Teiles zu und steigt bis auf 95 Proz. der Gesamtstrahlung. Die Intensität der einzelnen Linien nimmt mit abnehmendem Druck zunächst langsam, dann schneller zu. Langenbach und Lewis (nur bei äußeren Elektroden) finden für einen bestimmten Druck ein Intensitätsmaximum, worauf bei weiterer Druckverminderung eine Abnahme der Intensität stattfindet. Im allgemeinen nehmen dabei die Linien kürzerer Wellenlänge stärker an Intensität zu, innerhalb derselben Spektralserie betrachtet, doch können namentlich in den Bandenspektren gelegentliche Ausnahmen auftreten. Das Intensitätsverhältnis zweier Spektralbezirke, ebenso wie das der Spektra verschiedener Ordnung, hängt sehr von den sonstigen Entladungsbedingungen ab. Beim Wasserstoff wächst die Intensität des ersten Spektrums mit abnehmendem Druck schneller als die des zweiten.

Während ferner beim Stickstoff zuerst die violetten Teile des Spektrums auftreten, tun dies beim Sauerstoff die grünen und gelben,

und beim zweiten Wasserstoffspektrum die gelben und grünen. Da andererseits beim Verschwinden des Wasserstoff- oder Stickstoffspektrums die grünen Teile zuletzt bleiben, so beweisen diese Beobachtungen nur, daß sie rein subjektiv sind, veranlaßt durch die verschiedene Empfindlichkeit des Auges, und daß uns nur das Bolometer Aufschluß über die Reihenfolge des Auftretens von Linien zu geben vermag.

Wir wenden uns dann den Gasgemischen, und zwar zunächst der schon erwähnten Arbeit von Lewis zu, der sich die Aufgabe stellt, den Einfluß kleiner Beimengungen eines Gases, das in der Regel als Verunreinigung auftritt (Quecksilber, Wasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf), zu Wasserstoff und Sauerstoff auf das Spektrum der letzteren zu untersuchen. Wie schon erwähnt, verwendet Lewis eine Röhre mit äußeren Elektroden, wodurch eine Messung des Stromes ausgeschlossen ist. Die Intensitätsvergleichung erfolgt durch ein Glansches Spektrophotometer. Das Vergleichsspektrum liefert eine Glühlampe. Da er in seinem Apparat verschiedentlich Hähne und Siegellackverbindungen verwendet, sind seine Gase nicht rein, sondern durch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe verunreinigt.

Betrachten wir zunächst den Einfluß des Quecksilberdampfes auf das Wasserstoffspektrum, so zeigt sich, daß Quecksilber bereits in außerordentlich geringen Mengen spektroskopisch nachweisbar ist, sich selbst bei Einschaltung einer Schwefel-Kupferröhre noch bemerkbar macht und aus den Geißlerröhren nur mit sehr viel Mühe zu entfernen ist. Völlig ferngehalten wird es nur durch einen Schwefelsäureverschluß. Am besten sichtbar ist stets die grüne Quecksilberlinie, schwieriger die gelbe und blaue, die erst bei einer Temperatur von $10^0$ des mit der Röhre in Verbindung stehenden Quecksilberreservoirs auftreten (Empfindlichkeit des Auges). Kühlt man das Reservoir auf $-5^0$ ab, so ist die grüne Linie sehr schwach, bei $-20^0$ ist sie kaum wahrnehmbar, bei $-40^0$ völlig verschwunden. Diese Daten variieren aber mit der Stromstärke und der Röhrenweite.

Bei großem Wasserstoffdruck ändert die grüne Quecksilberlinie ihre Intensität nur langsam. Falls das zweite Wasserstoffspektrum wahrnehmbar ist, bleibt sie bei einer Reservoirtemperatur von $10^0$ sichtbar bis auf mehr als 10 cm Druck.

Betrachten wir nun die Intensitätsveränderungen der Linien $H_\alpha$ und $H_\beta$ für verschiedene Temperaturen des Quecksilberreservoirs; der diesen entsprechende Sättigungsdruck des Quecksilbers ist gleich seinem Partialdruck in der Röhre. Bei einer Temperatur von $-5$ bis $+3^0$ war die Intensität von $H_\alpha$ fast genau dieselbe wie bei reinem Wasser-

stoff, bei 7° trat eine geringe Abnahme ein, die bei 11 und 21° ausgeprägter wurde und bei einem Druck von 3 mm auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Intensität sank, woraus folgt, daß 1 Molekül Quecksilber zu 2500 Molekülen Wasserstoff hinzugefügt, die sichtbare Strahlungsenergie um die Hälfte verringert. Da die Annahme, daß der Quecksilberdampf ein besserer Stromleiter sei, sich nicht halten läßt, nimmt Warburg an, daß derselbe vielleicht unsichtbare Strahlen absorbiert und dadurch zu großer Lichtemission befähigt wird. Auch die Intensität der grünen Wasserstofflinie wird durch die Beimischung von Quecksilberdampf stark herabgesetzt. Die Maximalintensität des Wasserstoffs, die das reine Gas bei einem Druck von 3 mm erreicht, wird durch das Quecksilber nach höheren Drucken hin verschoben. Beginnt nun hier die Intensität des Wasserstoffspektrums mit abnehmendem Drucke stark zu sinken, so steigt fast an derselben Stelle die des Quecksilberspektrums stark. — Das zweite Wasserstoffspektrum verhält sich im großen und ganzen wie $H_\alpha$, zeigt aber Unregelmäßigkeiten.

Eine Erhitzung der Geißlerröhre mit einem Bunsenbrenner war fast ohne Einfluß auf das Intensitätsverhältnis des Wasserstoff- und Quecksilberspektrums, das also nicht eine Funktion der Temperatur ist, sondern nur von der relativen Dichte der beiden Gase abhängt. Für Drucke unter 6 mm ist die relative Intensität der grünen Quecksilber- und der roten Wasserstofflinie angenähert proportional ihren relativen Dichten, obwohl Quecksilber kein Intensitätsmaximum erreicht; bei höheren Wasserstoffdrucken ist die Helligkeit des Quecksilberspektrums relativ größer. Die Strahlungsintensität der Quecksilberlinien allein ist proportional der Dampfdichte, vorausgesetzt, daß für einen bestimmten Wasserstoffdruck die Stromstärke durch Hinzufügen des Quecksilbers nicht merklich geändert wird.

Lewis macht dann weiterhin Versuche an Geißlerröhren mit inneren Elektroden aus Eisen und bestimmt auch hier den Einfluß verschiedener Quecksilberdampfmengen auf die Intensität der roten Wasserstoff-, der grünen Quecksilberlinie und der dieser Linie benachbarten Teile des zweiten Wasserstoffspektrums. Unter Benutzung eines geschlossenen sekundären Stromes war der Einfluß des Quecksilberdampfes auf die Intensität immer noch ziemlich groß, aber bei weitem nicht so bedeutend wie bei äußeren Elektroden. Auch zeigte das Wasserstoffspektrum bis zu 0,5 mm herab kein Intensitätsmaximum. Benutzte er einen Teslastrom, so setzte auch hier die Hinzufügung von Quecksilberdampf die Intensität des an sich sehr lichtschwachen Wasserstoffspektrums herab, das bei 1,2—2 mm ein Intensitätsmaximum erreichte.

Versuche mit vorgeschalteter Funkenstrecke und Kondensatorentladungen ergaben wegen ihrer Unregelmäßigkeit keine Resultate.

Eine ganz ähnliche Wirkung wie Quecksilber üben auch kleine Sauerstoffmengen auf das Wasserstoffspektrum aus (jetzt wieder äußere Elektroden), doch wird die Maximalintensität des Wasserstoffs durch Sauerstoff nach niederen Drucken verschoben oder weniger scharf definiert. In derselben Weise wirkt eine geringe Beimengung von Luft. Bei Gegenwart von Sauerstoff ist die abschwächende Wirkung des Quecksilberdampfes auf das Wasserstoffspektrum eine geringere, weil sich ein Teil des Sauerstoffs mit dem Quecksilber verbindet, wodurch der Wasserstoff gewissermaßen reiner wird. Deshalb wird auch z. B. durch Hinzufügen von Quecksilberdampf zu einem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch die Intensität der roten Wasserstofflinie oberhalb 2 mm größer, unterhalb geringer. Im ersten Fall gilt die obige Erklärung, im zweiten Fall wird aber der ganze Sauerstoff chemisch gebunden und der Rest des Quecksilberdampfes hat jetzt dieselbe Wirkung wie bei reinem Wasserstoff.

Beträgt der Sauerstoffgehalt 3—4 Proz., so ist überhaupt kein Spektrum wahrzunehmen. Fügt man allmählich Wasserstoff hinzu, so tritt zunächst ein blasses, scheinbar kontinuierliches Spektrum auf, dann die drei Wasserstofflinien, die aber erst bei starkem Wasserstoffzusatz einigermaßen an Intensität gewinnen.

Sauerstoffzusatz zu Wasserstoff verringert die Intensität der roten Linie, falls der Druck mehr als 1 mm beträgt, und verstärkt dieselbe bei Drucken unter 1 mm. Vielleicht spielt dabei der Wasserdampf eine Rolle, der sich bei den Entladungen durch das Wasserstoff-Sauerstoffgemisch bildet. Direkte Versuche mit Wasserdampf führten zu ganz ähnlichen Resultaten, wie die mit Sauerstoff, doch ist bei jenen in der Regel die Einwirkung auf das zweite Wasserstoffspektrum größer. Dieses war bei den Versuchen von Lewis übrigens stets zu sehen, zeitweise allerdings so schwach, daß es bei größerer Dispersion oder geringerer Dicke der strahlenden Schicht nicht wahrzunehmen gewesen wäre, wodurch sich die abweichenden Resultate anderer Beobachter erklären.

In Sauerstoff war bei inneren und äußeren Elektroden Quecksilber (bei Zimmertemperatur) spektroskopisch nicht nachweisbar; das Hinzufügen einer Spur Wasserstoff bewirkte aber sofort das Auftreten der Quecksilberlinie, während gleichzeitig das Sauerstoffspektrum unterdrückt wurde. Dabei wurde die Intensität der grünen Quecksilberlinie durch Abkühlung des Reservoires bis auf $-13^0$ nicht geändert, während —

auch im Gegensatz zum Wasserstoff — Erhitzung der Röhre eine Intensitätssteigerung bewirkte; ebenso verhielt sich die gelbe Quecksilberlinie. Durch Hinzufügen von Wasserstoff wurde die Intensität der Quecksilberlinien nicht geändert. Es traten hier die chemischen Prozesse zwischen dem Quecksilber und dem Sauerstoff störend auf und verdeckten die Gesetzmäßigkeiten.

Auch zwischen Stickstoff und Quecksilber scheint sich nach Lewis eine chemische Verbindung zu bilden, denn im Stickstoff nahm mit der Zeit die grüne Quecksilberlinie an Intensität ab (äußere Elektroden) Ein Beweis dafür scheint auch zu sein, daß bei Abkühlung des Quecksilberreservoirs zwar das Quecksilberspektrum an Intensität ab-, das des Stickstoffs aber nicht wieder zunahm (wie das des Wasserstoffs) Durch die Hinzufügung des Quecksilbers zum Stickstoff wird die Intensität des letzteren bedeutend geschwächt, aber nicht so einfach und regelmäßig wie beim Wasserstoff. Auch Sauerstoff setzt die Intensität des Stickstoffspektrums herab. Ob eine Verschiebung des Druckes des Intensitätsmaximums eintritt, ist nicht sicher. Analog wirkt Wasserdampf, der unter Umständen die roten, gelben und grünen Teile zum Verschwinden bringt, so daß nur die blauen und violetten — schwach — sichtbar bleiben. Dagegen wirken Jod und Schwefel auf die Intensität des Stickstoffspektrums nicht ein.

Als wichtigstes Resultat können wir aus den Versuchen von Lewis den Schluß ziehen, daß schon minimale Beimengungen eines Gases zu einem anderen die Intensität des letzteren beträchtlich herabzusetzen vermögen. Zu demselben Schluß kommt auch Berndt durch einige qualitative Versuche an Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen. Setzt man allmählich Stickstoff zu, so verliert das zweite Wasserstoffspektrum am meisten, $H_\beta$ am wenigsten an Intensität. 0,5 Proz. Stickstoff sind unter den obwaltenden Versuchsbedingungen spektroskopisch nicht nachzuweisen, dagegen treten bei 1 Proz. von 2 mm Druck an abwärts die violetten Banden des Stickstoffs auf. Bei 2 Proz. treten sie bereits bei 10 mm auf, doch hängen diese Zahlen von der Stromstärke ab, derart, daß sie bei geringerem Druck bereits bei geringerer Stromstärke auftreten. Die blaugrünen Banden des Stickstoffs treten erst auf, wenn wenigstens 5 Proz. des Gemisches Stickstoff sind, und zwar erst bei einem Druck von 0,5 mm. Mit wachsender Stickstoffmenge tritt das Stickstoffspektrum bereits bei großem Drucke auf und erstreckt sich bei konstantem Druck auch immer weiter in das Gebiet der größeren Wellenlängen. Von 20 Proz. an herrscht das Stickstoffspektrum vor. Bei 6 mm Druck und $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ Ampère tritt zunächst die grüne, dann

die rote Wasserstofflinie auf und schließlich bei Vergrößerung der Stromstärke auch das zweite Wasserstoffspektrum. Bei kleinem Druck haben Stickstoff- und Wasserstoffspektrum etwa gleiche Intensität. Sind sogar 35 Proz. des Gemisches Stickstoff, so tritt Wasserstoff erst bei 4 mm Druck auf. Durch Druckabnahme gewinnen beim Stickstoff die zuerst aufgetretenen violetten Banden mehr an Intensität als die gelben und roten, während die grüne hinter diesen zurückbleibt, wie bereits beim reinen Gas gefunden. Bei 50 Proz. Stickstoff ist das zweite Wasserstoffspektrum nicht mehr mit Sicherheit zu konstatieren. Sind nur noch 35 Proz. des Gemisches Wasserstoff, so ist derselbe erst bei 2,5 mm ($i = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$ Ampère) durch die grüne Linie nachzuweisen. Bei 5 Proz. Wasserstoff tritt $H_\beta$ erst bei 1 mm auf, $H_\alpha$ ist außerordentlich schwach. Bei 0,5 Proz. ist $H_\beta$ nur noch bei einem Druck von 0,7 mm sehr schwach, $H_\alpha$ gar nicht mehr zu sehen. — Eine Temperaturerhöhung um 200° ist ohne Einfluß auf das Intensitätsverhältnis der beiden Spektren.

Wir ersehen daraus, daß Wasserstoff im Stickstoff in kleineren Mengen spektroskopisch nachzuweisen ist, als Stickstoff im Wasserstoff, daß ferner im allgemeinen bei höheren Drucken das Wasserstoffspektrum bedeutend stärker geschwächt wird als das des Stickstoffs, daß sich aber bei niederen Drucken die Verhältnisse umkehren. Das Verhältnis ihrer Intensitäten kann also nicht proportional dem der Partialdrucke sein.

Wie auf dem Gebiet der reinen Gase war auch für die Gasgemische eine Arbeit von Ferry (an Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen) grundlegend. Über die Anordnung der Apparate habe ich bereits oben das Nötige mitgeteilt. Die prozentige Zusammensetzung des Gemisches bestimmt er, indem er die Gase nacheinander in ein mit Wasser gefülltes Gasometer eintreten läßt und die jedesmal verdrängte Wassermenge wiegt. Diese Methode scheint mir leicht Verunreinigen der Gase zu bewirken. Im Stickstoff beobachtet Ferry bei längerem Stromdurchgang eine Abnahme des Druckes, die er, obwohl Quecksilber nicht sichtbar war, der Bildung einer Quecksilber-Stickstoff-Verbindung zuschreibt. Gemessen wurde die Intensität der roten Wasserstofflinie $\lambda$ 6563 und die der Stickstoffbanden $\lambda$ 6465, 6542, 6622 und 6701, und zwar wurden variiert das Mengenverhältnis der Gase in dem Gemisch, der Druck und die Stromstärke.

Aus seinen in Tabellen und Kurven mitgeteilten Resultaten zieht Ferry die folgenden Schlüsse:

Ist ein Gas in großer Menge in einem Gemisch vorhanden —

und zwar nach den mitgeteilten Werten etwa bis zu 50 Proz. herab — so ist die Intensität der Linien seines Spektrums bei konstantem Druck proportional der Stromstärke und variiert bei konstanter Stromstärke umgekehrt wie der Gasdruck, verhält sich also hinsichtlich der Änderung von Stromstärke und Druck wie ein reines Gas. Ist das Gas dagegen in kleinerer Menge vorhanden, so wächst bei konstantem Druck die Intensität langsamer als die Stromstärke, bei konstanter Stromstärke wächst die Intensität zunächst, wenn der Druck abnimmt, bis zu einem Maximum und bleibt bei weiterer Druckabnahme angenähert konstant, woraus wir folgern können, daß das Anwachsen mit abnehmendem Druck langsamer erfolgt als bei reinen Gasen, oder anders ausgedrückt, daß die Intensitätsabnahme für einen bestimmten Zusatz bei kleinerem Druck größer ist als für höheren. Beim Wasserstoff wird diese Folgerung bestätigt, während beim Stickstoff dieser Unterschied beinahe verschwindet oder sich selbst in das Gegenteil verkehrt. Es ist sehr schwer, unsere Schlüsse eingehend an den Ferryschen Daten zu prüfen, da sich aus denselben in einigen Fällen z. B. ergibt, daß das verunreinigte Gas eine größere Intensität hat als das reine, was selbstverständlich nur durch Beobachtungsfehler zu erklären ist.

Aus dem Obigen folgt, daß es möglich ist in einem Gasgemisch bei konstantem Druck Linien zweier Gase zu finden, die für eine gewisse Stromstärke gleiche Intensität haben werden, während für eine geringere Stromstärke die Linie stärker sein wird, die dem in kleinerer Menge vorhandenen Gase angehört, und umgekehrt für größere Stromstärken. Das Verhältnis der Intensitäten zweier solcher Linien ist also eine Funktion des Verhältnisses der Partialdrucke der Gase, des Gesamtdrucks und der Stromstärke.

Mit wachsender Menge des Gases in dem Gemisch wächst die Intensität seines Spektrums, und zwar bei Konstanz von Druck und Stromstärke nach Ferrys Angabe nahe proportional dem Prozentgehalt des Gases. Dieser Folgerung kann ich nicht zustimmen. Erstlich mal ist das von Ferry mitgeteilte Material viel zu gering, um diese Frage entscheiden zu können, und zum zweiten scheinen mir seine Beobachtungen damit in Widerspruch zu stehen. Diese Proportionalität trifft wohl für einen Druck zu, aber nicht für die anderen (namentlich nicht für die niederen Drucke). Aus seinen Beobachtungen kann man vielmehr den Schluß ziehen, daß derselbe prozentuale Zusatz bei niederen Drucken mehr schwächt als bei höheren. Aus den Kurven würde aber folgen, daß, falls der Prozentgehalt gleich Null, die Intensität noch einen positiven Wert behielte. Ferry erklärt dies durch einen

Beobachtungsfehler, der veranlaßt wird dadurch, daß er bei der photometrischen Messung nicht auf gleiche Intensität mit dem Vergleichsspektrum eingestellt hat.

Beobachtungen am zweiten Wasserstoffspektrum (die allerdings nicht mitgeteilt werden), scheinen zu zeigen, daß die Intensität seiner Linien nur von Druck und Stromstärke abhängt, dagegen unabhängig ist von dem Betrag des Wasserstoffes in der Mischung, doch reicht die Anzahl der Beobachtungen zu einem definitiven Schluß nicht aus. Auch diesem Schluß kann ich nicht zustimmen.

Die Intensität der nach Entfernung der Schwefel-Kupferröhre auftretenden Quecksilberlinie war unabhängig von dem Druck des Gasgemisches, mit ein Beweis dafür, daß die Intensität nicht proportional dem Partialdruck sei.

Betrachten wir das Intensitätsverhältnis der Stickstoffbanden, so ergibt sich für reinen Stickstoff und Gemische, daß mit abnehmendem Druck $\lambda$ 6542 am stärksten und $\lambda$ 6622 und 6701, die nahe gleichviel zunehmen, am wenigsten wachsen, daß also auch für diese Banden das Verschiebungsgesetz nicht gilt.

Um es noch einmal zu wiederholen: Beobachtungsfehler, die zum Teil systematischer Natur zu sein scheinen, machen es außerordentlich schwer, aus den Ferryschen Beobachtungen allgemein gültige Schlüsse zu ziehen. Diesem Übelstande wird nun abgeholfen durch die bereits erwähnten Beobachtungen von Waetzmann an $H_\alpha$, $H_\beta$ und den Wellenlängen 6018 und 5214 des zweiten Wasserstoff- und Stickstoffspektrums. Wir wollen mit Waetzmann das Verhalten der Spektra verfolgen, wenn wir zum Wasserstoff allmählich Stickstoff hinzufügen.

Solange ein Gas in großer Menge vorhanden ist (aber bis höchstens 90 Proz. herab), ist bei konstantem Druck die Intensität seiner Spektrallinien proportional der Stromstärke; bei konstantem Strom nimmt die Intensität mit abnehmendem Druck zu, aber langsamer als in reinen Gasen, besonders für $H_\alpha$ und $H_\beta$; mit anderen Worten die Intensität nimmt für geringere Drucke mehr ab als für höhere. — Bei 1 Proz. Stickstoffzusatz treten bei ganz geringem Druck die violetten Banden desselben auf. —

Interessante Resultate ergeben sich bei Drucken, die durch das Quecksilbermanometer nicht mehr meßbar waren. Während die Intensität mit abnehmendem Druck zunächst abnimmt, erreicht sie (nach Schätzung bei einem Druck von etwa 0,03 bis 0,05 mm) ein Maximum, auf dem sie eine zeitlang konstant stehen bleibt, um bei weiterer Druckabnahme wieder abzunehmen bis zu etwa 20 Proz. gegen das Intensitäts-

maximum. Dieses wird mit steigendem Stickstoffzusatz nach höheren Drucken hin verschoben. — Das Potential verläuft umgekehrt wie die Intensität, nimmt zunächst mit abnehmendem Druck ab, bleibt dann mit der Intensität bei demselben Druck konstant und steigt mit weiter abnehmendem Druck wieder an.

Ist ein Gas in kleinerer Menge als 90 Proz. vorhanden, so wächst die Intensität der einzelnen Spektralteile langsamer als die Stromstärke. Für die Abhängigkeit der Intensität und des Potentials vom Druck gelten — auch für ganz geringe Drucke — die obigen Resultate, zu denen jetzt noch hinzukommt, daß bei diesen Drucken, bei denen eine Entladung durch die Röhre gerade noch möglich, die Intensität von der Stromstärke (300 bis $800 \cdot 10^{-6}$ Amp.) nahezu unabhängig ist.

Sind 20 Proz. des Gemisches Stickstoff, so herrscht im allgemeinen dessen Spektrum vor, während das zweite Wasserstoffspektrum fast völlig verschwunden und nur noch als ziemlich schwacher, kontinuierlicher Hintergrund zu konstatieren ist. Dasselbe ist vollständig verdrängt, wenn Wasserstoff und Stickstoff zu gleichen Teilen in dem Gemisch vorhanden sind.

Verfolgen wir weiterhin quantitativ den Einfluß einer Beimengung auf die Intensität einer Spektrallinie, und zwar zunächst auf die beiden Wasserstofflinien $\alpha$ und $\beta$, so sehen wir, daß bereits ein geringer Zusatz die Intensität relativ außerordentlich stark herabsetzt. Bei 1 Proz. Stickstoffzusatz wird die Intensität von $H_\alpha$ für höhere Drucke (8 – 3 mm) um etwa 10 Proz., für niedere um etwa 20 Proz. geschwächt; die entsprechenden Zahlen für $H_\beta$ sind 8 bezw. 18 Proz. Die Intensität von $H_\alpha$ hat also im Vergleich zu der von $H_\beta$ für sämtliche Drucke stärker abgenommen. Bei 3 Proz. Stickstoffzusatz beträgt die Intensitätsabnahme für $H_\alpha$ 14 bis 39 Proz., für $H_\beta$ 13 bis 37 Proz.; bei 50 Proz. Stickstoffzusatz, für $H_\alpha$ 29 bis 59 Proz., für $H_\beta$ 27 bis 54 Proz. und schließlich bei 99 Proz. Stickstoffzusatz für $H_\alpha$ 69 bis 82 Proz., für $H_\beta$ 66 bis 77 Proz., ist also für $H_\beta$ durchweg geringer als für $H_\alpha$. Ferner nimmt die Intensität bei geringeren Drucken bedeutend mehr ab als bei höheren.

Diese Ergebnisse treffen im allgemeinen für die Wellenlängen 6013 und 5214 des zweiten Wasserstoffspektrums nicht zu. Bei 3 Proz. Stickstoffzusatz beträgt die Intensitätsabnahme für $\lambda$ 6013 25 Proz., steigt mit abnehmendem Druck auf 29 Proz. und fällt dann mit weiter abnehmendem Druck wieder auf 27 Proz.; bei 11 Proz. Stickstoffzusatz sind diese Werte 31, 42, 39 Proz., während für $\lambda$ 5214 die ent-

sprechenden Zahlen lauten 22, 31, 30 Proz. und 28, 39, 38 Proz. Es ist also zwar auch hier noch die Intensitätsabnahme für die kleineren Wellenlängen geringer (während beim reinen Gas mit abnehmendem Druck die Intensität von λ 6013 stärker wächst als die von λ 5214); dieselbe erfolgt aber nicht mehr stetig, sondern erreicht ein Maximum. Die Intensität nimmt ferner stärker ab als bei den Linien des ersten Spektrums bis auf die Werte für die kleinen Drucke, da schon bei reinen Gasen die Linien des zweiten Spektrums bei Drucken unter 1 mm nur noch sehr wenig an Intensität zunehmen.

Bei einem Zusatz von 1 Proz. Wasserstoff zu Stickstoff beträgt die Intensitätsabnahme der Stickstoffbanden λ 6013 und 5214 bei hohem Druck für beide etwa 7 Proz., bei geringen Drucken 21 bezw. 12,5 Proz., bei 50 Proz. Wasserstoffzusatz für λ 6013 38 bis 45 Proz., für λ 5214 40 bis 47 Proz. Wir können daraus den folgenden Schluß ziehen: da bei reinem Stickstoff für λ 5214 bei Druckabnahme unter 1 mm die Intensität nur wenig wächst, so überwiegt zunächst bei den ersten Zusätzen von Wasserstoff die Intensitätsabnahme von λ 6013 über die von λ 5214; dann findet allmählich ein Ausgleich statt, bis für große Wasserstoffzusätze die Intensitätsabnahme von λ 5214 die größere geworden ist. Auch für die Stickstoffbanden ist also die Intensitätsabnahme gegen den reinen Stickstoff für verschiedene Drucke verschieden; mit abnehmendem Druck nimmt sie allmählich ziemlich gleichmäßig zu.

Betrachten wir schließlich noch kurz das Verhältnis der Intensitätsabnahme von Wasserstoff und Stickstoff gegen die reinen Gase, etwa, wenn das Gemisch aus gleichen Teilen beider Gase besteht, so sehen wir, daß die Intensität des Stickstoffs mehr geschwächt wird als die des Wasserstoffs, bis auf die ganz geringen Drucke, was in dem verschiedenen Anwachsen der Helligkeit ihrer Linien bei eben diesen geringen Drucken seine Erklärung findet.

Fassen wir diese Resultate, die ich ihrer Wichtigkeit wegen im einzelnen glaubte mitteilen zu müssen, noch einmal kurz zusammen: wird zu einem Gase (Stickstoff zu Wasserstoff) auch nur eine kleine Menge eines anderen hinzugefügt, so wird dadurch die Lichtintensität des ersten bedeutend geschwächt, und zwar das Bandenspektrum im allgemeinen stärker als das Linienspektrum, ferner die Linien größerer Wellenlängen im allgemeinen mehr als die kleinerer, und jede Linie bei verschiedenen Drucken in verschiedener Weise.

Es folgt aus dem Mitgeteilten auch, worauf schon Berndt hingewiesen, daß in einem Gemisch bei geringem Druck z. B. das Wasser-

stoffspektrum intensiver sein kann als das des Stickstoffs, während sich bei hohem Druck die Verhältnisse umkehren. Es ergibt sich dies daraus, daß bei den verschiedenen Gemischen die Intensitätsabnahme der Stickstoffbanden für höhere Drucke größer ist, als die der Wasserstofflinien, während es sich relativ für kleinere Drucke umgekehrt verhält.

Schließlich müssen wir uns noch die Frage nach dem Verhältnis der Intensitäten der beiden Gase des Gemisches vorlegen, die Ferry dahin beantwortet, daß es gleich dem der Partialdrucke sei. Waetzmann weist aus seinen Beobachtungen entschieden nach, daß die Gesetzmäßigkeit nicht besteht, sondern daß hier kompliziertere Verhältnisse obwalten, wie schon daraus folgt, daß sich die Intensität der Linien mit dem Druck in verschiedener Weise ändert. —

Eine Zusammenstellung der Resultate an Gasgemischen können wir wohl entbehren, da die Antworten, welche wir auf die von uns aufgeworfenen Fragen bis jetzt erhalten haben, sämtlich in der im Zusammenhang besprochenen Waetzmannschen Arbeit enthalten sind. Für die zweite Frage — Reihenfolge des Auftretens oder Verschwindens von Linien — gilt das bereits oben Gesagte, daß die subjektive Wahrnehmung mit dem Auge kein Maßstab dafür sein kann, weshalb ich auch auf die Zusammenstellung dieser Beobachtungsdaten verzichte. —

## IV.

Es bleibt uns nun noch übrig, über die Versuche einer theoretischen Erklärung der beobachteten Erscheinungen zu referieren. Für diesen Bericht müssen aber andere Gesichtspunkte maßgebend sein als bei der Darstellung des experimentellen Materials. Während Versuche und Beobachtungen — von direkten Fehlern abgesehen — stets ihren Wert oder zum mindesten ihre Richtigkeit behalten, trifft das für Theorien nicht zu, die sich ja mehr oder minder auf Hypothesen aufbauen müssen und zum großen Teil mit diesen stehen und fallen. Es wird deswegen heute niemand mehr versuchen, etwa die Spektra aus den Atomen und Molekülen heraus erklären zu wollen, ohne auf deren Spaltbarkeit und ihre elektrischen Ladungen Rücksicht zu nehmen; die darauf basierenden Erklärungsversuche haben nur noch historischen Wert und gehören deshalb nicht in diesen Bericht. Der Versuch einer Erklärung muß von der Ionentheorie ausgehen, wie es zunächst Stark getan, an den sich dann Drew, Berndt und Waetzmann angelehnt haben. Aber auch ihre Erklärungen sind schon zum Teil überholt. Ich werde mich deshalb der Hauptsache nach darauf be-

schränken, über die in den Arbeiten von Stark niedergelegte Theorie zu referieren. Vorher will ich noch auf einen uns hier weniger interessierenden Punkt hinweisen. Auch die Versuche, welche eine scheinbare Trennung der Gase und eine dadurch bedingte Verschiedenheit der Spektra an den beiden Elektroden ergaben, finden ihre Erklärung durch die Ionentheorie. Es läßt sich dieselbe aber nicht mit wenigen Worten wiedergeben, ohne eine genaue Bekanntschaft mit den Einzelheiten dieser Theorie vorauszusetzen; sie beruht — kurz angedeutet — auf der Verschiedenheit der positiven Ionen der Elemente. —

Licht ist bekanntlich eine Ausstrahlung elektromagnetischer Energie; Licht wird also emittiert, wenn das elektromagnetische Feld eines elektrischen Elementarquantums eine Änderung erfährt, wenn also z. B. die Elektronen beschleunigt werden. Sind ihnen durch ihre Bindung im Atom bestimmte Schwingungsperioden vorgeschrieben, so entsteht das Linien- und Bandenspektrum, bei freien Elektronen ein kontinuierliches. Sehen wir von diesem ab, so können die Elektronionen, die infolge ihrer geringen Masse eine große Geschwindigkeit annehmen, durch ihren Stoß die im Atom gebundenen Elektronen zur Lichtemission erregen. Bezeichnen wir das Verhältnis aus dem Verlust an kinetischer Energie des stoßenden Elektronions zur stoßenden Gesamtenergie als optischen Wirkungsgrad des Stoßes, und setzen wir den günstigsten Fall des vollkommen unelastischen, zentralen Stoßes voraus, so ergibt sich, daß der optische Wirkungsgrad um so größer ist, je kleiner die Masse des stoßenden Teilchens ist, daß also nur die negativen Elektronionen mit ihrer Masse gleich $^1/_{2000}$ des Atoms als Lichterreger in Betracht kommen können. Dazu kommt, daß sie infolge ihrer kleinen Masse große Spannungsdifferenzen frei durchlaufen und damit große kinetische Energie erlangen können. In der positiven Lichtsäule und in der negativen Glimmschicht des Glimmstroms ist also der Stoß der negativen Elektronionen der Strahlungserreger. Während diese große Geschwindigkeit besitzen, haben die Atome nur die ihnen gemäß ihrer Temperatur nach den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie zukommende, es kann also keine Verschiebung der Spektrallinien nach dem Dopplerschen Prinzip eintreten.

Aus einer einfachen Überlegung ergibt sich nun, da in der positiven Lichtsäule des Glimmstroms bei konstanter Gasdichte für größere Querschnitte das Spannungsgefälle und damit die Geschwindigkeit der Ionen nahe unabhängig von der Stromstärke, und da ferner die Zahl der negativen Elektronionen proportional der Stromstärke ist, daß die Emission eines Stücks der positiven Lichtsäule der Dicke $l$

$$e = \frac{\varepsilon}{\alpha}\left[1 - \left(1 - \alpha x i \frac{l}{x}\right)^x\right]$$

ist, wo $\varepsilon$, $\alpha$ und $x$ Konstanten und $x$ eine große Zahl ist, oder in erster Annäherung

$$e = \varepsilon x i l \left(1 - \frac{\alpha x i l}{2}\right),$$

und in noch weiterer Annäherung (kleine „optische Dicke“)

$$e = \varepsilon x i l.$$

Daraus folgt also, daß bei kleinen Stromstärken die Intensität proportional der Stromstärke sein muß, wie es auch die meisten Versuche ergaben, daß dagegen bei Vergrößerung der Stromstärke die Intensität langsamer wachsen muß als die Stromstärke (Kalähne am Quecksilber).

Die Elektronionen, die ein Spannungsgefäll frei durchlaufen, folgen mit ihren Geschwindigkeiten nicht mehr dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz der neutralen Moleküle. Stark bezeichnet deshalb, indem er auch ihre kinetische Energie gleich ihrer Temperatur setzt, diese Temperaturverteilung als elektrische, im Gegensatz zur thermischen. Da nun die elektrische Temperaturverteilung eine andere als die thermische ist, so läßt sich daraus auch ableiten, daß für das elektrische Leuchten der Gase das Kirchhoffsche Gesetz über das Verhältnis von Emission und Absorption nicht gilt. Man darf deswegen auch die aus demselben gezogenen Folgerungen über die spektrale Intensitätsverteilung nicht auf die elektrisch leuchtenden Gase anwenden. Die spektrale Intensitätsverteilung wird aber eine Funktion der Geschwindigkeitsverteilung der negativen Elektronionen sein, und zwar werden wir sagen können, daß das Intensitätsmaximum um so mehr nach den kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird, je größer der Anteil an Elektronionen mit großer Geschwindigkeit im Volumenelement ist. Deswegen ist das Kathodenglimmlicht blau, da die frei durchlaufene Spannungsdifferenz (der Kathodenfall) etwa 300 Volt, die in der positiven Lichtsäule nur etwa 30 Volt beträgt, wo das Licht beim Stickstoff z. B. rötlich ist. Da nun in weiten Röhren das Spannungsgefälle unabhängig von der Stromstärke ist, muß auch die spektrale Intensitätsverteilung davon unabhängig sein, wie die Versuche gezeigt haben, während in engen Röhren eine Verschiebung der spektralen Intensität mit wachsender Stromstärke eintreten muß, da das Spannungsgefälle damit abnimmt. —

Daß Temperaturerhöhung keine Intensitätszunahme bewirken kann, folgt gleichfalls aus der Ionentheorie. Während im nicht elektrischen

Zustande die mittlere Temperatur der Moleküle und Ionen dieselbe (etwa 300$^0$ absolut) ist, steigt die absolute (elektrische) Temperatur der Ionen, falls sie ein Spannungsgefälle von 1 Volt frei durchlaufen, auf 6000$^0$. Nun beträgt die in der positiven Lichtsäule von den negativen Elektronionen frei durchlaufene Potentialdifferenz (in weiten Röhren für Luft) etwa 40 Volt, was einer absoluten Temperatur von $1,2 \cdot 10^5$ Grad entspricht; für andere Gase ergibt sich dieselbe Größenordnung. Man ersieht hieraus, daß die durch den elektrischen Strom erzeugte kinetische Energie die durch bloße Temperaturerhöhung erzielte bei weitem übertrifft, daß sie selbst bei Erhitzung der Geißlerröhre auf 500$^0$ absolut noch nicht $^1/_2$ Proz. der durch die Elektrizität erzeugten ausmacht.

Erniedrigt man den Druck, so vergrößert man im allgemeinen, wenn auch das Potential sinkt, durch Anwachsen der freien Weglänge der Ionen die frei durchlaufene Potentialdifferenz; es muß also mit abnehmendem Druck die Intensität wachsen und ihr Maximum nach kürzeren Wellenlängen rücken.

Wir sehen also, wie uns die Ionentheorie an reinen Gasen die experimentell gefundene Abhängigkeit der Intensität von Stromstärke, Druck und Temperatur und auch die dadurch bewirkte Intensitätsverteilung richtig wiedergibt.

Es seien mir im Anschluß daran ein paar Worte über die mutmaßlichen Träger des Linien- und Bandenspektrums gestattet; beide sind im allgemeinen immer gleichzeitig vorhanden, nur mit unter Umständen ganz verschiedener Intensität. Ihre Struktur ist voneinander so abweichend, daß wir sie verschiedenen Trägern zuteilen müssen, und zwar schreibt Stark das Linienspektrum der Ausstrahlung des positiven Atomions (des Restatoms), das Bandenspektrum dem System Restatom — negatives Elektronion zu, das in der Umwandlung zu einem neutralen Atom begriffen ist. Er stützt seine Annahme durch eine Reihe sinnreicher Versuche. Da nun der Zerfall eines Atoms um so leichter, das Zusammentreffen und Aneinanderlagern eines Restatoms und negativen Elektronions um so schwerer erfolgen wird, je größer die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen ist, so folgt daraus, daß mit zunehmender freiwerdender Energie die Anzahl dieser Systeme immer geringer wird und damit die Intensität des Bandenspektrums immer mehr abnimmt, während gleichzeitig die des Linienspektrums wächst, was auch durch die Erfahrung bestätigt wird. Nach der Starkschen Theorie müssen ferner sämtliche Verbindungsspektra Bandenspektren sein, was auch in der Tat der Fall ist. —

Damit ein Gas sein Linienspektrum emittiert, muß die kinetische Energie der Ionen ausreichen, um das Atom zu sprengen. Die hierzu nötige (minimale) Energie wird gemessen durch die frei zu durchlaufende Spannungsdifferenz, die Ionisierungsspannung. Aus der Theorie folgt nun, daß Gase mit kleiner Ionenenergie leichter das Linienspektrum zeigen als solche mit großer. Die Reihenfolge der Elemente nach wachsender Ionisierungsspannung ist nun: Metalle (Quecksilber 8 Volt), Wasserstoff, Stickstoff (27 Volt), Sauerstoff. Es werden also die Metalle am leichtesten das Linienspektrum zeigen und auch Wasserstoff leichter als Stickstoff. Unter denselben Versuchsbedingungen zeigt in der Tat Wasserstoff sein intensives 4-Linienspektrum (neben dem zweiten), während beim Stickstoff nur das Bandenspektrum auftritt, neben den Versuchen Starks am Quecksilber noch eine Bestätigung seiner Theorie.

Der Träger des Bandenspektrums, das System positives Restatom — negatives Elektronion, durchläuft bei seiner Umbildung zum neutralen Atom eine ganze Reihe von chemisch verschiedenen Zuständen, entsprechend den verschiedenen Zuständen des sich anlagernden negativen Elektronions. Dieser Reihe zeitlich aufeinander folgender Zustände entspricht eine zeitliche Reihenfolge der Linien des Bandenspektrums: das einzelne, das Bandenspektrum emittierende Teilchen strahlt also gleichzeitig nicht sämtliche Linien des Bandenspektrums aus, sondern zeitlich hintereinander. Die Perioden der Schwingungen werden nun durch die festere Bindung des negativen Elektronions immer kleiner werden, d. h., die Schwingungen der neutralen Atome liegen im Ultraviolett, falls die des Systems Restatom — negatives Elektronion im sichtbaren Gebiet liegen. Fangen wir also an, ein neutrales Atom zu erschüttern, so erhalten wir gewissermaßen ein solches System, und die Schwingungen müssen aus dem Ultraviolett hervorkommen, d. h. es müssen zuerst die violetten Teile eines Spektrums auftreten, wie uns Beobachtungen am Stickstoffspektrum auch gelehrt haben. Allerdings wäre dieser Beweis noch durch Versuche mit Thermosäule und Bolometer zu einem entscheidenden zu machen.

Auch für die Spektra der Gasgemische können wir aus diesen Anschauungen einige Folgerungen ziehen. Durch die Beimischung eines Gases wird der Spannungsabfall und damit die elektrische Temperatur der positiven Lichtsäule verändert, und zwar wird sie vermehrt, wenn das hinzugefügte Gas größere Ionenenergie besitzt (Stickstoff zu Wasserstoff oder Stickstoff zu Quecksilber [Heuse, Herz]). Die Intensitätsverteilung im Spektrum des gegebenen Gases ändert sich dann im

Sinne einer Temperaturerhöhung: $H_\beta$ wird weniger geschwächt als $H_\alpha$ bei Hinzufügung von Stickstoff.

Die Verschiedenheit der Ionenenergie spielt auch eine Rolle bei dem Intensitätsverhältnis der beiden Spektra eines Gases. Es sei der Druck niedrig, die Stärke des Glimmstroms klein, die mittlere Temperatur des Gases niedrig. Wir wollen die positive Lichtsäule betrachten. Zuerst sei ein Gas von kleiner Ionenenergie vorhanden, etwa Wasserstoff. Wir nehmen dann beide Spektra wahr. Mischen wir in steigender Menge allmählich ein Gas mit großer Ionenenergie bei, etwa Stickstoff, so nimmt die Intensität des zweiten Wasserstoffspektrums im Vergleich zum Linienspektrum ab, während zunächst Stickstoff nicht leuchtet. Wächst seine Menge, so tritt das zweite Wasserstoffspektrum noch weiter zurück, dafür erscheinen zunächst die violetten, dann die weniger brechbaren Teile des Bandenspektrums des Stickstoffs. Mischt man umgekehrt Wasserstoff zu Stickstoff, so verschwinden zuerst die weniger brechbaren Teile des Stickstoffspektrums, während die Wasserstofflinien erscheinen; schließlich sind diese zusammen mit dem zweiten Spektrum des Wasserstoffs allein sichtbar, indem das Stickstoffspektrum unterdrückt wird. Je größer nämlich der Anteil des Wasserstoffs in dem Gemisch, desto kleiner wird der Spannungsabfall in der positiven Lichtsäule, desto kleiner die kinetische Energie der negativen Elektronionen infolge der kleineren Ionenenergie dieses Gases. In der negativen Glimmschicht, wo die negativen Elektronionen größere Geschwindigkeit besitzen, kann das Stickstoffspektrum länger sichtbar bleiben als in der positiven Lichtsäule. Es folgte daraus noch, daß das Intensitätsverhältnis der Gasspektra außer von ihrem Partialdruck auch noch von der Ionengeschwindigkeit usw. abhängt.

Hierbei ist noch ein Umstand zu beachten. Es ist nicht nur notwendig, daß die Elektronionen eine große Geschwindigkeit erlangen, sondern dieselben müssen auch mit neutralen Atomen zusammenstoßen, um sie zu erschüttern oder zu sprengen, d. h. die Ionen müssen gewissermaßen absorbiert werden. Bei gleicher Ionenenergie wird das Gas mit dem größeren spezifischen Absorptionsvermögen intensiver leuchten. Negative Elektronionen haben wir nun in den Kathodenstrahlen, und wir können deshalb aus den Messungen Lenards über ihre Absorptionsfähigkeit Rückschlüsse auf die Verhältnisse bei den Gasspektren ziehen. Danach zeigt sich, daß bei geringen Ionengeschwindigkeiten (etwa $^1/_{270}$ Proz. Lichtgeschwindigkeit) das spezifische Absorptionsvermögen des Wasserstoffs größer ist als das der atmosphärischen Luft und also auch wohl das des Stickstoffs, daß sich aber

die Verhältnisse schon von $^1/_{120}$ Lichtgeschwindigkeit an umkehren. Da wir es bei dem elektrischen Leuchten der Gase meist mit kleinen Geschwindigkeiten der Elektronionen zu tun haben, werden wir sagen können, daß der Wasserstoff mehr Ionen absorbiert, daß er also heller leuchten wird wie der Stickstoff unter denselben Verhältnissen. Leider liegen bis jetzt keine absoluten Messungen der ausgestrahlten Energie vor. Im gewissen Sinne wird diese Folgerung aber dadurch bestätigt, daß in einem Gemisch aus gleichen Teilen Wasserstoff und Stickstoff das Wasserstoffspektrum im Vergleich zu dem des reinen Gases weniger geschwächt war als das Stickstoffspektrum. Mit geringer werdendem Druck und dadurch verursachter größerer Ionengeschwindigkeit wurde dieser Unterschied geringer, gleichfalls in Übereinstimmung mit der Theorie, die ja bei genügend großer Geschwindigkeit sogar Umkehr des Verhältnisses ergibt.

Erinnern wir uns an die Beobachtungen von Waetzmann, so sehen wir, daß dieselben die soeben gezogenen, rein theoretischen Folgerungen bestätigen. Es kann uns dies ein Beweis dafür sein, daß die Hypothese, von der wir ausgegangen, zum mindesten einen richtigen Kern umschließt.

Die weiteren Aufgaben der Forschung werden sich dahin zu erstrecken haben, weiteres Material zu beschaffen, quantitative Beobachtungen mit objektiv messenden Instrumenten an reinen Gasen und Gasgemischen anzustellen. An diesem erweiterten Material wäre dann die obige Hypothese zu prüfen und eventuell zu ergänzen und zu erweitern. Erst dann wird die Zeit dafür gekommen sein, die Theorie auch nach der mathematischen Seite hin auszubauen und eine quantitative Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie herzustellen, die, wie bei jeder echten Forschung, auch hier anregend aufeinander einwirken müssen.

(Eingegangen 6. September 1904.)

# Die Elektrolyse in Gasen.

Von J. Stark.

Literatur.

1. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1902, 287—289; 500—506. Die elektrische Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1903.
2. C. Lüdeking, Phil. Mag. 33, 521, 1892.

3. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Über die elektrolytische Leitung verdünnter Gase. Wied. Ann. **61**, 737—747, 1897.
4. A. Perrot, Recherches sur l'action chimique de l'étincelle d'induction de l'appareil Ruhmkorff. Ann. chim. phys. **61**, 161—222, 1861.
5. J. J. Thomson, „The electrolysis of steam". Proc. Roy. Soc. **53**, 90—110, 1893.
6. J. Stark, Elektrischer Massentransport in Gasen, Druckerhöhung an der Kathode. Boltzmann-Festschrift 1904, 399—409.
7. J. J. Thomson, On the electrolysis of gases. Proc. Roy. Soc. **58**, 244 bis 257, 1895. — On Mr. Morris-Aireys paper on electrolytic conduction in gases. Phil. Mag. **49**, 404, 1900.
8. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Leipzig, S. Hirzel. I, 162—165, 197—203, 1900. II, 173—177, 1902.
9. E. C. Baly, Separation and striation of rarefied gases under the influence of the electric discharge. Phil. Mag. **35**, 200—204, 1893.
10. H. Morris-Airey, Ein Versuch zur Hypothese der elektrolytischen Leitung in Geißlerröhren. Ann. d. Phys. **1**, 466—467, 1900. Phil. Mag. **49**, 307—309, 1900.
11. A. Cazin, Sur les spectres de l'étincelle d'inductions dans l'azote. L'institut (2) **4**, 154—155, 1876. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, 197.
12. E. Warburg, Über eine Methode, Natriummetall in Geißlersche Röhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. **40**, 5, 1890.
13. A. Garbasso, Quelques expériences sur la décharge électrique dans les gaz. Arch. de Genève **11**, 282—293, 329—344, 1901.
14. F. Braun, Bemerkungen über die unipolare Leitung der Flamme. Wied. Ann. **3**, 440, 1878.
15. Ph. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung in Flammen. Ann. d. Phys. **9**, 642, 1902.
16. E. Riecke u. J. Stark, Wanderung von Metallionen im Glimmstrom in freier Luft; Demonstrationsversuche. Phys. Zeitschr. **5**, 537—538, 1904.
17. L. Thomas, Sur la constitution de l'arc électrique. Compt. rend. **119**, 728—730, 1894.
18. C. W. Baldwin, A photographic study of arc spectra. Phys. Rev. **3**, 370—380, 448—457, 1895.
19. A. L. Foley, Arc spectra. Phys. Rev. **5**, 129—151, 1897.

## I. Theoretisches.[1])

§ 1. **Einleitung.** — Die ersten Beobachtungen über die Leitung der Elektrizität wurden unter dem Gesichtspunkt der Fluidumshypothese gedeutet; man unterschied zwischen den materiellen Teilchen des Leiters und dem elektrischen Fluidum und dachte sich letzteres allein im elektrischen Strom in Bewegung. Die Beobachtungen, daß Metalle durch die elektrische Strömung materiell nicht verändert werden, sprach zugunsten der Ansicht, daß Materie und Elektrizität nicht aneinander gebunden seien. Die Entdeckung einer Abscheidung von Massenteilchen durch den elektrischen Strom in gewissen Flüssigkeiten führte Grotthuß und Davy dazu, den Massenteilchen, welche an den Elektroden abgeschieden werden, eine elektrische Ladung zuzuschreiben und diese für die Träger des elektrischen Stromes in den Elektrolyten zu erklären. Verharrend in der Ansicht, daß elektrisches Fluidum und Materie unabhängig voneinander existieren, suchte man aber zunächst neben der elektrolytischen an die Bewegung von Massenteilchen geknüpften Stromleitung auch nach einer metallischen. Das volle Verständnis der elektrolytischen Gesetze Faradays führte dazu, daß man für die elektrolytischen Leiter Masse und Elektrizität in den „Ionen“ fest verknüpfte und für diese Leiter die Elektrizität ausschließlich an chemische Atome oder Atomgruppen band.

Als Giese, Schuster, Arrhenius und J. J. Thomson auf die elektrische Strömung in Gasen die atomistische Hypothese von der Elektrizität anwandten, verharrten sie zunächst in den Vorstellungen der elektrolytischen Ionenhypothese, sahen auch bei den Gasen ausschließlich in elektrisch geladenen chemischen Massenteilchen die Träger des elektrischen Stromes. Wie bei den Elektrolyten die Erscheinung der elektrischen Abscheidung von Masse zur Ausbildung der Ionenhypothese für diesen Fall geführt hatte, so ging man jetzt bei den Gasen umgekehrt von der Hypothese aus und suchte zu ihrer Begründung nach einer Elektrolyse für diesen Fall; die Ionen in Gasen dachte man sich zunächst genau wie in Elektrolyten, ausschließlich als chemische Atome oder Atomgruppen, die eine positive und negative elektrische Ladung besitzen. Die Abscheidung dieser geladenen Stoffteilchen an den Elektroden, die Elektrolyse, suchte man, speziell J. J. Thomson, zur Basis einer Ionentheorie der elektrischen Strömung in Gasen zu machen; auch die Gegner dieser Theorie forderten von ihren Anhängern zu ihrer Begründung den Nachweis einer Elektrolyse in Gasen in qualitativer und quantitativer Analogie zur Elektrolyse

in den flüssigen Elektrolyten. In dem Verlassen dieser analogisierenden Denkrichtung bestand der Fortschritt auf dem neuen Gebiet; Wiechert und J. J. Thomson erkannten, daß in Gasen negative Elektrizitätsteilchen als Kathodenstrahlen unabhängig von chemischen Atomen und Atomgruppen auftreten können. Diesem negativen Elektrizitätsteilchen, dem negativen Elektron, läßt sich ebenfalls eine Masse im Sinne eines Beschleunigungskoeffizienten zueignen; aber diese Masse ist von kleinerer Größenordnung als die Masse der chemischen Atome. Durch die Einführung des freien negativen Elektrons hat der Begriff „Ion" in Gasen eine Erweiterung erfahren; die Elektrolyse hat für die Theorie der elektrischen Leitung in Gasen ihre prinzipielle Bedeutung verloren; statt sie zum Ausgangspunkt der Theorie zu machen, tut man heutzutage besser, von der an anderen einfacheren Erscheinungen ausgebildeten Theorie auszugehen und sich klar zu machen, welche Art von Elektrolyse wir in Gasen zu erwarten haben.

§ 2. **Masse der Gasionen.** — In den Kathodenstrahlteilchen, den negativen Elektronen, haben wir elektrisch geladene, frei bewegliche Teilchen, „Ionen", kennen gelernt, deren Masse beträchtlich kleiner ist als die Masse der chemischen Atome; für diese negativen „Elektronionen" hat nämlich das Verhältnis von Ladung zur Masse ($\varepsilon/\mu$) den Wert $1{,}86 \cdot 10^7$ in elektromagnetischem Maße, für das Wasserstoffatomion den Wert $9{,}5 \cdot 10^3$ bei gleicher elektrischer Ladung ($\varepsilon$). Es hat sich gezeigt, daß das negative Elektronion in allen Gasen von identischem Charakter ist; aus Metallen lassen sich ebenfalls negative Elektronionen von dem gleichen Charakter freimachen.

Nach W. Wiens Messungen an den Kanalstrahlen kommen in einem Gase Ionen vor, deren Masse gleich derjenigen der Atome des Gases ist. Diese positiven „Atomionen" sind im Unterschied von den Elektronionen für verschiedene Gase in ihrem Charakter voneinander verschieden.

In dichten Gasen von nicht zu hoher Temperatur treten noch positive und negative Ionen auf, deren Masse ein Vielfaches derjenigen der Gasmoleküle ist; dies ist aus der Beweglichkeit derselben zu schließen. Diese positiven und negativen „Molionen" sind ebenfalls von Gas zu Gas ihrer Masse und chemischen Natur nach voneinander verschieden.

Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen können wir uns über die Entstehung der Gasionen mit ziemlicher Sicherheit folgende Ansicht bilden. Negative Elektronen sind in neutralen Atomen enthalten. Von ihnen können sie durch Aufwand von Energie losgetrennt werden. Das

einzelne losgetrennte negative Elektron stellt, solange es für sich allein beweglich ist, ein Elektronion dar; das mit positiver Ladung zurückbleibende Restatom ist so lange ein positives Atomion, als es ebenfalls für sich allein frei beweglich bleibt. Indem ein Elektronion oder Atomion durch die von ihm ausgehenden Kräfte neutrale Gasmoleküle an sich bindet, so seine Masse vergrößert und schwerer beweglich wird, verwandelt es sich in ein Molion. In Metallen und Elektrolyten entstehen die Ionen ebenfalls durch Abtrennung negativer Elektronen von neutralen Atomen; in Metallen vermögen wie in Gasen negative Elektronionen zu existieren; in Elektrolyten dagegen bleiben die negativen Elektronen an dem metalloidalen Bestandteil einer dissoziierten chemischen Verbindung haften. Sind in einem Gase die negativen Ionen überwiegend Elektronionen, so gleicht das Gas einem Metall; sind sie überwiegend negative Atomionen (negative Elektronen gebunden an neutrale Atome) oder auch Molionen, so gleicht das Gas in elektrischer Hinsicht einem Elektrolyten.

§ 3. **Elektrischer Massentransport.** — Die elektrische Strömung besteht in einer gerichteten Bewegung der positiven Elektrizität von der Anode nach der Kathode und der negativen Elektrizität von der Kathode nach der Anode. Da im Atom- und im Molion an die elektrische Ladung fest eine chemische Masse geknüpft ist, so ist die elektrische Strömung zugleich auch eine geordnete Bewegung von chemischen Massenteilchen. Es wird positiv geladene Masse nach der Kathode zu übergeführt, negativ geladene nach der Anode zu.

Wir betrachten einen Querschnitt in unserem Leiter und nehmen an, daß nur eine Art positiver und eine Art negativer Ionen in ihm vorhanden sei. Die Stromstärke der positiven Ionen in dem betrachteten Querschnitt sei $J_p$, ihre spez. Geschwindigkeit $v_p$, ihre spez. Zahl $n_p = n$, $X$ sei die auf die Ionen wirkende Kraft in dem betrachteten Querschnitt. Es gilt dann $J_p = n \cdot \varepsilon \cdot v_p \cdot X$, ähnlich gilt für die negativen Ionen $J_n = n \cdot \varepsilon \cdot v_n \cdot X$ und für die gesamte Stromstärke $J_g = J_p + J_n = n \cdot \varepsilon \,.\, (v_p + v_n) \cdot X$. Die elektrisch durch den Querschnitt transportierten Gewichtsmengen $M_p$ bez. $M_n$ positiv bez. negativ geladener chemischer Masse verhalten sich wie die zugehörigen Elektrizitätsmengen. Es gilt demnach $\frac{M}{M^n} = \frac{v_p}{v_n}$.

Die positiven und negativen Atomionen, ebenso die positiven und negativen Molionen haben im allgemeinen spez. Geschwindigkeiten von der gleichen Größenordnung: die elektrisch transportierten positiv und negativ geladenen Massen sind darum in diesem Falle nahezu gleich.

Sind dagegen die negativen Ionen Elektronionen, so ist die elektrische Überführung positiv geladener Masse im Verhältnis zur gesamten Stromstärke gering; die spez. Geschwindigkeit der negativen Elektronionen ist nämlich 10—1000 mal größer als diejenige der positiven Atom- und Molionen. So wird in den Metallen die elektrische Strömung fast ausschließlich von den negativen Elektronionen getragen, die positiv geladene Masse bleibt in ihnen so gut wie unbeweglich liegen. Auch bei Gasen gibt es Fälle, in denen die negativen Ionen überwiegend Elektronionen sind, doch besitzen in ihnen die positiven Ionen verhältnismäßig eine größere Geschwindigkeit als in Metallen; darum dürfen wir in Gasen einen merkbaren Transport positiv geladener Masse erwarten.

§ 4. **Elektrische Abscheidung an den Elektroden, Faradays Gesetz.** — Elektrode nennen wir die elektrisch durchströmte Grenzfläche zweier chemisch verschiedener Körper. Die häufigste und wichtigste Art einer Elektrode ist eine Metallfläche, die an einen elektrolytischen oder gasförmigen Leiter grenzt. Hinsichtlich der Bewegung der Ionen an einer Elektrode haben wir zwei Fälle zu unterscheiden.

Erstens mögen die Ionen wohl aus dem einen Leiter in die Elektrodenfläche eintreten, aber nicht durch diese hindurch in den zweiten Leiter übertreten. In diesem Falle wandern an der metallischen Kathode eines elektrolytischen oder gasförmigen Leiters die negativen Ionen aus der unmittelbar an der Elektrode liegenden Leiterschicht fort, ohne durch negative Ionen aus dem Metall ersetzt zu werden. Darum ist in dieser unmittelbar an der Kathode liegenden Schicht $n_n = 0$ und darum $J_n = 0$ und $J_g = J_p$. Die Zahl der aus dieser Schicht an die Kathode tretenden positiven Ionen ist für die Zeiteinheit $\frac{J_p}{\varepsilon} = \frac{J_g}{\varepsilon}$; ist $a_p$ ihr elektrochemisches Äquivalent (Masse an der Einheit der Elektrizitätsmenge), so wird in der Zeiteinheit die Masse $J \cdot a_p$ an die Kathode elektrisch abgeschieden, indem das positiv geladene Ion in die Kathodenoberfläche eintritt, sich mit einem negativen Elektron aus dem Metall vereinigt und so neutral wird. Ähnlich ist an der Anode $n_p = 0$, $J_p = 0$ und $J_n = J_g$; ist das elektrochemische Äquivalent der negativen Ionen $a_n$, so beträgt die an die Anode in der Zeiteinheit elektrisch abgeschiedene Masse $J_g \cdot a_n$; bei dieser Abscheidung tritt das negative Ion an die Anodenoberfläche, gibt sein negatives Elektron ab oder vereinigt sich mit einem positiven Ion des Metalles und wird so neutral. Läßt sich also die an die Elektroden elektrisch abgeschiedene Masse isolieren, so ist unter der gemachten Voraussetzung die Masse,

welche in der Zeiteinheit vom elektrischen Strome an die Kathode oder Anode abgeschieden wird, proportional der gesamten Stromstärke, und die von dem gleichen Strome abgeschiedenen Mengen verschiedener Stoffe verhalten sich wie die chemischen Äquivalentgewichte. Dies ist das Faradaysche Gesetz der Elektrolyse.

Zweitens können die Ionen aus dem einen Leiter in den andern durch die Grenzfläche hindurchwandern. In diesem Falle ist an der Kathode nicht mehr $n_n = 0$, $J_n = 0$, $J_g = J_p$, ebenso an der Anode nicht mehr $n_p = 0$, $J_p = 0$, $J_g = J_n$. In diesem Falle gilt darum das Faradaysche Gesetz nicht mehr. Dieser Fall kommt nun mehrfach in Gasen vor. Sind beispielsweise die negativen Ionen überwiegend Elektronionen, so im Glimmstrom, Lichtbogen und in Flammen, so treten sie durch die metallische Anodenfläche hindurch in das Metall. Ferner treten im Lichtbogen die negativen Elektronionen aus der Kathode heraus in den Dampfraum über.

In Gasen ist die Isolierung der an den Elektroden elektrisch abgeschiedenen und neutralisierten Ionen sehr schwierig; denn das Abscheidungsprodukt ist zumeist gasförmig und strömt nach der Abscheidung durch Diffusion sofort wieder in den Gasraum zurück. Aber angenommen, die Isolierung läßt sich quantitativ ausführen, so wird sich in vielen Fällen bei Gasen das Faradaysche Gesetz nicht bestätigen lassen. Daraus darf man aber dann nicht folgern, daß in Gasen die elektrische Strömung nicht von Ionen getragen wird.

§ 5. **Druckerhöhung an der Kathode, Trennung gemischter Gase.** — Wir betrachten zunächst den einfachen Fall, daß ein elementares Gas wie Wasserstoff ionisiert und vom elektrischen Strome durchflossen sei. Und zwar fassen wir den Glimmstrom und Lichtbogen ins Auge; die negativen Ionen seien also Elektronionen, die positiven Atom- oder Molionen. Ist in dem Querschnitt in der Mitte des durchströmten Gases die Stromstärke der positiven Ionen $J_p = n_p \cdot \varepsilon \cdot v_p \cdot X$, so werden in der Zeiteinheit in den Raum um die Kathode $\frac{J_p}{\varepsilon}$ positive Ionen eingeführt. Entstehen aus diesen positiven Ionen durch Neutralisation ebensoviele neutrale Gasteilchen, so erhöht der elektrische Transport den Druck im Gase an der Kathode: an der Anode tritt keine Druckerhöhung ein, da ja die negativen Elektronionen in ihr Inneres treten. Infolge des Überdruckes an der Kathode strömt dann beständig neutrales Gas nach der Anode zurück. Es stellt sich zwischen dieser mechanischen Strömung und der Zufuhr durch den elektrischen Transport Gleichgewicht her. Indem man den Widerstand der mechanischen

Strömung durch Einschaltung einer Kapillare zwischen Anode und Kathode vergrößert, läßt sich der Überdruck auf der kathodischen Seite des Glimmstromes erhöhen.

Hat man ein Gemisch zweier Gase, in die sich der elektrische Strom ungleich verzweigt, so muß der elektrische Transport im Glimmstrom oder Lichtbogen den Partialdruck des einen stärker transportierten Gases an der Kathode erhöhen und so bis zu einem gewissen Grade die beiden Gase voneinander trennen. Ist im Innern der Strömung, in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes oder Lichtbogens die Stromstärke der positiven Ionen des ersten Gases $J_{p_1} = n_{p_1} \cdot \varepsilon \cdot v_{p_1} \cdot X$ diejenige für das zweite Gas $J_{p_2} = n_{p_2} \cdot \varepsilon \cdot v_{p_2} \cdot X$, sind ferner die spez. Geschwindigkeiten der zwei Ionenarten ($v_{p_1}$ und $v_{p_2}$) nahezu gleich, gilt: $\frac{J_{p_1}}{J_{p_2}} = \frac{n_{p_1}}{n_{p_2}}$; die positiven Stromstärken verhalten sich also wie die spez. Ionenzahlen. Es wird demnach in einem Gemisch zweier Gase dasjenige in größerer Menge zur Kathode elektrisch transportiert, oder mit anderen Worten es gewinnt dasjenige Gas an der Kathode einen größeren Partialdruck, welches stärker ionisiert ist. Dank dem Überdruck an der Kathode diffundiert das in größerer Menge transportierte Gas durch das andere hindurch zur Anode zurück; es stellt sich zwischen dem elektrischen Transport und dieser Diffusion Gleichgewicht her. Dieser Fall kann nun in Gasen eintreten; verschiedene Gase werden nämlich verschieden leicht ionisiert, insbesondere erfordern Metallatome hierzu beträchtlich weniger Energie als metalloidale Atome.*) Aus diesem Grunde kann in einem Gemisch aus einem metalloidalen Gas und einem Metalldampf der Ionisationsgrad des letzteren größer sein als derjenige des ersteren. Ionisationsgrad ist dabei das Verhältnis aus spez. Ionenzahl und der spez. Zahl der zugehörigen neutralen Moleküle.

## II. Chemischer Nachweis transportierter Masse.

§ 6. **Elektrolytisches Verhalten gasförmiger Verbindungen.** — Zahlreiche chemisch zusammengesetzte Gase werden durch den elektrischen Strom zersetzt. Die Zersetzungsprodukte treten sowohl im Gasinnern auf als auch an den Elektroden. Dabei ist der Fall möglich, daß ein Zersetzungsprodukt an einer Elektrode in fester Form niedergeschlagen wird. So beobachtete Lüdeking[2]), daß in Jodwasserstoff durch den elektrischen Funken Jod an der Anode abgesetzt wird.

*) J. Stark, Physik. Zeitschr. 3, 403, 1902; 5, 51, 1904.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt[3]) haben die dissoziierende Wirkung des Glimmstromes auf Chlorwasserstoff und auf die Halogenverbindungen des Quecksilbers untersucht. Bei Chlorwasserstoff ließen sie das Gas von der Anode und der Kathode weg, je durch ein seitliches Ansatzrohr über Quecksilber wegströmen. Sie bestimmten dann auf chemischem Wege, wie viel Chlor an der Anode und an der Kathode von dem Quecksilber in dem seitlichen Ansatzrohr gebunden wurde. Sie vergleichen damit die Chlormengen, welche während der Versuchsdauer von der gleichen Stromstärke in einer entsprechenden elektrolytischen Zelle abgeschieden worden wären. Sie finden sowohl an der Kathode wie an der Anode ein Auftreten von freiem Chlor. An der Kathode beträgt dessen Menge 31 Proz., an der Anode 53 Proz. derjenigen Chlormenge, welche in der elektrolytischen Zelle nach dem Faradayschen Gesetz abgeschieden worden wäre. Sie bemerken hierzu folgendes: „Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieses freie Chlor von dem vom Strom direkt zersetzten $HCl$, das sich nicht wieder zurückbildet, herrührt. Jedenfalls kann diese Zersetzung nicht die Abweichung von dem Faradayschen Gesetz erklären; denn findet unabhängig von der Stromüberführung noch eine Zersetzung statt, so muß die auftretende Chlormenge größer sein als die aus dem Faradayschen Gesetz sich berechnende, was aber nicht der Fall ist."

Das vom Glimmstrom in den dampfförmigen Halogenverbindungen des Quecksilbers frei gemachte Chlor binden E. Wiedemann und G. C. Schmidt an Silber, das in einer seitlichen Ansatzröhre nahe bei der Elektrode angebracht ist. Sie kommen hierbei zu folgendem Resultat. „Die an der Kathode abgeschiedenen Mengen der Halogene betragen im Maximum 6 Proz. von der durch das Faradaysche Gesetz verlangten. Die kleine gefundene Menge von Halogenen braucht noch nicht einmal auf eine Elektrolyse hinzuweisen. Sie kann davon herrühren, daß trotz der Vorsicht beim Erwärmen der Quecksilbersalze doch eine kleine Menge zu dem Silber hinüberdestillierte und beim Erhitzen des letzteren nach dem Massengesetz sich umsetzte."

Mit Recht bezweifeln E. Wiedemann und G. C. Schmidt selbst und Garbasso die Beweiskraft der vorstehenden Versuche für eine Ansicht über die Art der elektrischen Leitung in Gasen. Einmal findet sicherlich eine Zersetzung der Verbindung im Innern des Gases statt, sei es durch die kinetische Energie bewegter Teilchen, sei es durch ultraviolettes Licht. Sodann ist man nicht sicher, ob man alle von einer Elektrode elektrisch abgeschiedenen Teilchen und nur diese in das seitliche Ansatzrohr überführen und hier chemisch binden kann; einer-

seits können die abgeschiedenen Ionen als neutrale Gasmoleküle wieder in den Gasraum statt in das seitliche Ansatzrohr diffundieren, andererseits können in dieses Zersetzungsprodukte aus dem Gasinnern gelangen. Derartige Versuche sind darum in quantitativer und sogar in qualitativer Hinsicht keine sichere Grundlage für eine Aussage über die Art der Leitung, spezieller über die Ionen im Glimmstrom. Könnte man übrigens in den untersuchten Fällen die Produkte der elektrischen Abscheidung an der Anode chemisch isolieren, so würde man das Faradaysche Gesetz hier nicht bestätigt finden (§ 4).

Es ist nämlich eine unerlaubte Extrapolation, anzunehmen, daß chemische Verbindungen im gasförmigen Zustand in der gleichen Art wie in wässeriger Lösung elektrisch dissoziiert oder ionisiert werden. Im letzteren Falle wird beispielsweise *HCl* in der Weise ionisiert, daß *H* ein negatives Elektron verliert, während *Cl* dieses an sich festhält; so entsteht ein positives Wasserstoffion und ein negatives Chlorion. Im gasförmigen Zustand kann dagegen das von *H* oder *Cl* abgetrennte negative Elektronion frei für sich existieren, so im Glimmstrome. Das Auftreten negativer Elektronionen macht aber das Faradaysche Gesetz an der Anode ungültig.

§ 7. **Elektrolyse von Wasserdampf.** — J. J. Thomson hat die dissoziierende Wirkung des elektrischen Funkens auf Wasserdampf eingehend untersucht und im Sinne einer Elektrolyse nach Maßgabe des Faradayschen Gesetzes zu deuten versucht. Schon Perrot[4]) hatte vor ihm folgendes hierüber gefunden. Er ließ längere Funken durch Wasserdampf schlagen; dieser strömte an der Anode und an der Kathode durch seitliche Ansatzröhren ab und führte somit die elektrischen Zersetzungsprodukte aus der Strombahn fort. Er erhielt auf diese Weise an der Anode einen Überschuß von Sauerstoff, an der Kathode einen Überschuß von Wasserstoff; die Mengen dieser Gase verhielten sich zu der Menge Kupfer, welches in einem eingeschalteten Voltameter abgeschieden wurde, nahezu wie die zugehörigen chemischen Äquivalente. J. J. Thomson[5]) bestätigte für längere Funken dieses Resultat von Perrot, für kurze Funken fand er dagegen einen Überschuß von Sauerstoff an der Kathode, von Wasserstoff an der Anode.

Bei der theoretischen Würdigung dieser Resultate ist folgendes zu beachten. Die längeren Funken waren in den Versuchen Perrots und Thomsons kurzdauernde Glimmströme, die kurzen Funken Thomsons waren kurzdauernde Lichtbögen. Nun wird im Glimmstrome die Kathode heißer als die Anode, im Lichtbogen ist dagegen in der Regel das Umgekehrte der Fall. Somit scheint bei der dissoziierenden

Wirkung des Funkens auf Wasserdampf der Wasserstoff überwiegend an der Kathode aufzutreten. Die Trennung von Wasser- und Sauerstoff dürfte darum in den Versuchen Perrots und Thomsons nicht auf eine elektrolytische Abscheidung im Sinne und nach Maßgabe der gewöhnlichen Elektrolyse, sondern auf sekundäre Wirkungen zurückzuführen sein. Nach den Darlegungen in § 4 ist für den Glimmstromfunken das Faradaysche Gesetz jedenfalls an der Anode nicht gültig, da in ihm negative Elektronionen auftreten. Für den Lichtbogenfunken gilt es weder an der Anode noch an der Kathode; denn im Lichtbogen treten an der Kathode negative Elektronionen aus dem Metall in das Gas über, an der Anode aus dem Gas in das Metall.

§ 8. **Druckerhöhung an der Kathode des Glimmstromes.** — Der Verfasser[6]) suchte in folgender Weise die in § 5 theoretisch geforderte Druckerhöhung an der Kathode des Glimmstromes nachzuweisen. Die Kathode und Anode waren kongruent und zentral durchbohrt; der Gasraum zwischen ihnen, durch den ein Glimmstrom geleitet wurde, war durch eine längere kapillare Röhre gegeben; hinter ihnen waren gleichgroße Gefäße angesetzt. In dem einen von diesen wurde auf elektrischem Wege die Veränderung des Gasdruckes beobachtet. Lag diesem Gefäß die Kathode des Glimmstromes in der Kapillare zunächst, so stieg in ihm der Gasdruck; kommunizierte es mit dem anodischen Raume, so sank in ihm der Gasdruck. Diese Druckerhöhung an der Kathode und Druckerniedrigung an der Anode des Glimmstromes in einem elementaren Gas ist nur sehr gering. Dies ist zwar theoretisch zu erwarten, macht aber immerhin die Deutung der Erscheinung unsicher.

## III. Optischer Nachweis transportierter Masse.

§ 9. **Leistungsfähigkeit der spektroskopischen Analyse.** — Zum Nachweis des elektrischen Transportes von Massenteilchen kann man die Emission der für sie charakteristischen Spektrallinien benützen; insbesondere mag man daran denken, die elektrische Trennung gemischter Gase auf spektroskopischem Wege nachzuweisen. Hierbei hat man indes folgendes zu beachten.

Die spektroskopische Analyse gemischter Gase gestattet keinesfalls quantitative Angaben: erscheint an einer Stelle in dem untersuchten Gas die charakteristische Emission der einen Komponente, so können wir wohl sagen, daß an der betreffenden Stelle die Komponente vorhanden sei. Aus der Abwesenheit der Emission dürfen wir aber noch nicht folgern, daß auch die Komponente abwesend sei: denn die Gegen-

wart der zweiten Komponente des Gasgemisches kann die Emission der ersten unmerkbar machen. Benützen wir nicht sekundäre Prozesse wie in der Flamme, sondern die elektrische Strömung selbst zur Erzeugung der Lichtemission, so müssen wir die Verschiedenheit der Bedingungen an der Anode und an der Kathode beachten. An der Kathode des Glimmstromes ist die Geschwindigkeit der lichterregenden negativen Elektronionen größer als an der Anode; von dieser Geschwindigkeit hängt aber die Art und die Intensität der Lichtemission*) ab. Außerdem ist die mittlere Temperatur an der Kathode des Glimmstromes größer als an der Anode; beim Lichtbogen ist dagegen in der Regel das Umgekehrte der Fall. Solange man darum diese Verschiedenheit der Bedingungen an den Elektroden nicht genau in ihrer Wirkung auf die Lichtemission übersehen kann, darf man aus der Verschiedenheit der Emissionen der einen Komponente an der Anode und an der Kathode noch nicht folgern, daß die Komponente hier einen anderen Partialdruck besitze als dort.

§ 10. **Spektroskopisches Verhalten gasförmiger Verbindungen und gemischter Gase im Glimmstrom.** — J. J. Thomson[1]) stellte sich die Ionisation in Gasen analog derjenigen in Elektrolyten vor. Auf Grund dieser Vorstellung führte er zum Zweck des Nachweises einer Elektrolyse in Gasen folgende Versuche aus.

Er versah eine feine Kapillare an ihren Enden mit Kugeln, in denen die Elektroden angebracht wurden; die Röhre wurde mit Chlorwasserstoff von geringem Druck gefüllt. Im Anfang beobachtete er eine graugrüne Farbe des durch die Röhre gesandten Glimmstromes. Nach einiger Dauer der elektrischen Strömung zeigte das Gas an der Kathode die rote Gesamtfarbe des Serienspektrums von Wasserstoff, das Gas um die Anode die grüne Gesamtfarbe des Chlorspektrums.

Eine andere Methode Thomsons war folgende. Die Entladungsröhre wurde durch eine metallische Scheidewand in zwei Kammern geteilt. Für den durchgesandten Glimmstrom diente die eine Seite der Scheidewand als Kathode, die andere als Anode. Auf diese Weise konnte das Leuchten des zusammengesetzten Gases vor den zwei Elektroden unmittelbar nebeneinander verglichen werden. Bei Füllung der Röhre mit chemisch zusammengesetzten Gasen beobachtete Thomson auf der anodischen Seite ein anderes Leuchten als auf der kathodischen Seite. Er erklärte diese Unterschiede als Folge einer Elektrolyse des zusammengesetzten Gases. Er konstruiert ein positives und ein nega-

*) J. Stark, Ann. d. Phys. 14, 506, 1904.

tives Kohlenstoffatom. Die Beobachtung, daß in reinem Wasserstoff die grüne Linie vor der Kathode, die rote vor der Anode intensiver ist, genügt ihm, um ein positives und ein negatives Wasserstoffatom anzunehmen. Demgegenüber macht Kayser[8]) mit Recht aufmerksam, daß doch beide Linien derselben Serie von Linien und darum höchst wahrscheinlich auch einem und demselben Träger zugehören.

Von vornherein ist zur Kritik der vorstehenden Versuche mit gasförmigen Verbindungen zu bemerken, daß durch die dissoziierende Wirkung des Glimmstromes die Verbindung nach kurzer Zeit zum Teil in Komponenten aufgespalten wird, sodaß der Strom durch ein Gemisch von Gasen fließt.

Über die wirkliche oder scheinbare Trennung gemischter Gase durch den Glimmstrom liegen folgende Versuche vor. Baly[9]) verbindet zwei mit Kohlensäure und Wasserstoff gefüllte Röhren, welche je zwei Elektroden besitzen, durch eine enge Röhre, benützt eine Elektrode in der einen Röhre als Anode, eine Elektrode in der anderen Röhre als Kathode und sendet so durch die Röhren längere Zeit einen Glimmstrom. Dann schmilzt er die zwei Röhren voneinander ab und vergleicht ihre Spektra miteinander; die Röhre, welche zuvor die Anode enthalten hat, zeigt dann das Wasserstoffspektrum nur in sehr geringer Intensität.

Thomson läßt zu Wasserstoff in einer engen Röhre etwas Chlor treten und sendet darauf den Glimmstrom durch das Gemisch: nach einiger Zeit des Stromschlusses beobachtet er, daß das Chlorspektrum nur an der Anode, nicht an der Kathode auftritt. Morris-Airey[10]) wiederholt diesen Versuch in der Weise, daß er während des Stromdurchganges die zwei Hälften der Röhre voneinander abschmilzt und sie dann einzeln unter Zuhilfenahme weiterer Elektroden auf ihren Gasinhalt spektroskopisch untersucht. Obwohl die anodische Hälfte zuvor, als noch die zwei Hälften kommunizierten, überwiegend das Chlorspektrum, die kathodische überwiegend das Wasserstoffspektrum gezeigt hat, findet Morris-Airey nach dem Abschmelzen der zwei Rohrhälften keinen Unterschied in ihrer Lichtemission.

Über die Beimischung von Alkalidampf zu einem vom Glimmstrom durchflossenen Gas liegen folgende Beobachtungen vor. Cazin[11]) läßt in freier Luft zwischen zwei Elektroden den Funken überschlagen, er beobachtet an der Kathode, nicht an der Anode das Auftreten der Natriumlinie; bei Umkehr der Stromrichtung verschwindet sie an der alten Kathode und erscheint an der neuen. Warburg[12]) entwickelt aus erwärmtem Glas als Anode eines Glimmstromes in einer verdünn-

ten Stickstoffatmosphäre Natrium. „Man bemerkt dabei um das negative Glimmlicht herum eine breite gelbe Aureole von Natriumdampf, welcher durch die Kathodenstrahlen erleuchtet wird. Diese Aureole verschwindet auf der Stelle, wenn der Platindraht zur Anode gemacht wird.“ Thomson[7]) beschreibt folgenden Versuch. In eine Kapillarröhre, welche mit Luft von niedrigem Druck gefüllt ist, wird in der Mitte etwas Natriumdampf eingeführt. Die Röhre wird in einem Sandbad erwärmt und gleichzeitig zwei Stunden lang mit Glimmstrom beschickt. Wenn sie hierauf aus dem Sandbad genommen wird, zeigt sich die Lichtemission des Natriums nur in der Umgebung der Kathode. Garbasso[13]) läßt in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Gefäß den Funken zwischen Platinelektroden überschlagen. Als er einen Tropfen Lithiumchlorid in das Gefäß fallen läßt, beobachtet er folgendes. „Zuerst und für einige Zeit ist der Funken in seiner ganzen Länge rot; aber darauf lokalisiert sich diese Farbe allmählich auf die Umgebung des negativen Poles und nimmt die Form einer Flamme an, welche von der Elektrode ausgeht und in der Mitte der Entladung ihr Ende hat.“ Bei Umkehr der Stromrichtung zeigt sich die rote Färbung erst auf der ganzen Länge des Funkens, um darauf wieder auf die Umgebung der neuen Kathode sich zu konzentrieren.

Während Warburg die Deutung seines Versuches offen läßt, sind Baly, Thomson und Garbasso davon überzeugt, daß die von ihnen beobachteten Erscheinungen aus einer Elektrolyse zu erklären sind. Wenn nun auch der Verfasser auf Grund der obigen theoretischen Darlegungen und der im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche geneigt ist, in den vorstehenden Versuchen eine elektrische Fortführung des Wasserstoffes und Alkalis zur Kathode zu sehen, so muß er doch Kayser in der Ansicht zustimmen, daß diese Versuche für sich allein nicht einwandsfrei im Sinne einer Elektrolyse gedeutet werden können. So macht Kayser zu dem Versuch Thomsons mit einer Mischung von Chlor und Wasserstoff folgende Bemerkung. „Es ist zur Genüge bekannt, daß die Zustände an der Anode und Kathode verschieden sind; ich brauche nur daran zu erinnern, daß oft genug die eine Elektrode glühend wird und sogar abschmilzt, während die andere kalt bleibt. Ob wirklich der Temperaturunterschied die Sichtbarkeit verschiedener Spektra an beiden Elektroden bedingt, ob nicht vielmehr beide, Temperatur und Sichtbarkeit, von den verschiedenen Verhältnissen an Kathode und Anode abhängen, bleibe hier unerörtert; wir wollen, um uns kurz auszudrücken, nur von der Temperatur sprechen. Wir können dann alle Versuchsergebnisse in einfacher Weise und ohne

Widersprüche so erklären: das Chlor braucht, um neben Wasserstoff sichtbar zu werden, bestimmte Temperatur; diese wird an der Anode eher erreicht als an der Kathode. Wird der Strom umgekehrt, so tritt der erforderliche Zustand an der neuen Anode natürlich nicht momentan ein, das Gas muß sich je nachdem abkühlen oder erwärmen, bevor das *Cl* stärker strahlt als *H*.“

§ 11. **Elektrischer Transport von Metallionen in der Flamme und im Glimmstrom.** — Wie oben in § 5 dargelegt wurde, werden Metallatome, insbesondere die Alkalien leichter ionisiert als metalloidale Gase, zudem sind sie leichter zur Lichtemission anzuregen. Man kann nun daran denken, die Temperatur in der Strombahn so zu wählen, daß Alkalisalze, die in sie eingeführt werden, zur Verdampfung und Lichtemission kommen, ferner daß durch die mechanische Strömung des aufsteigenden erhitzten Gases eine Diffusion des Alkalidampfes in eine bestimmte Partie der Strombahn verhindert wird. Es muß sich dann zeigen, ob man durch die elektrische Strömung positive Metallionen aus dem Verdampfungsgebiet heraus in die vor der Diffusion geschützte Partie überführen kann.

Braun[14]) glückte dieser Versuch an der Flamme deswegen nicht, weil er mit zu kleiner elektromotorischer Kraft (40 Bunsenelemente) arbeitete. Lenard[15]) hat ihn jedoch mit Erfolg ausgeführt, indem er stärkere Ströme anwandte. „Eine Bunsenflamme befinde sich zwischen zwei vertikalen, einander parallelen und entgegengesetzt elektrisierten Metallplatten, also in einem horizontal verlaufenden elektrischen Felde. Bringt man dann, wie zum Zwecke der Spektralanalyse, eine Salzperle in die Flamme, so bemerkt man, daß der von der Perle aus sich bildende, kometenförmige, farbig leuchtende Dampfstreifen nicht, wie sonst, senkrecht nach oben, sondern schräg verläuft, und zwar ist er immer nach der negativen Platte hin geneigt. — Eine Influenzmaschine genügt als Elektrizitätsquelle, wenn die Platten nicht zu dicht an die Flamme gestellt sind, so daß sie nicht mehr als dunkelrot glühen. — Besonders rein zeigt sich die Erscheinung bei Anwendung einer vielzelligen Akkumulatorenbatterie.“

E. Riecke und der Verfasser[16]) haben den elektrischen Transport von Metallionen auf folgende Art im Glimmstrom nachgewiesen. Zwischen zwei 5 mm dicken horizontalen Kupferstiften mag ein Glimmstrom in freier Luft hergestellt werden. Dieser wird erst entzündet, indem die Kupferpole einander genähert werden; dann werden diese bis auf 2—3 cm Elektrodenabstand wieder auseinandergezogen; hierzu ist eine elektromotorische Kraft von ungefähr 3600 Volt aus einer Hochspannungs-

batterie nötig bei einer Stromstärke von etwa 50 Milliampère. In freier Luft allein zeigt der Glimmstrom unter diesen Verhältnissen eine grünlichgelbe Farbe (Strichelung), die Strombahn ist nach oben gewölbt die sie umhüllende Aureole besitzt infolge des Auftriebes eine Spitze nach oben (Fig. 1); die mittlere Temperatur in der Strombahn ist höher als die Schmelztemperatur des Platins. Wird nun an einem isolierten Platindraht in der Nähe der Kathode eine Lithiumchloridperle in die Strombahn eingeführt, so bildet sich eine rotleuchtende Wolke von Lithiumdampf, sie beschränkt sich indes auf den Raum vor der Kathode und

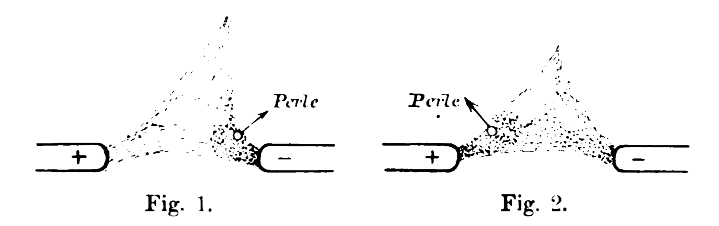



Fig. 1. Fig. 2.

breitet sich nicht bis zur Anode aus (Fig. 1). Wird dagegen die Lithiumperle an der Anode in die Strombahn eingeführt, so breitet sich die rote Färbung (Punktierung) von der Verdampfungswolke weg durch die ganze Strombahn bis zur Kathode aus (Fig. 2). Statt horizontal, kann man die Strombahn bei diesem Versuche auch vertikal stellen. Man benutzt hierbei als obere Elektrode eine Kupferscheibe von etwa 1,5 cm Radius und stellt vertikal unter sie einen Kupferstift in etwa 2 cm Abstand. Die

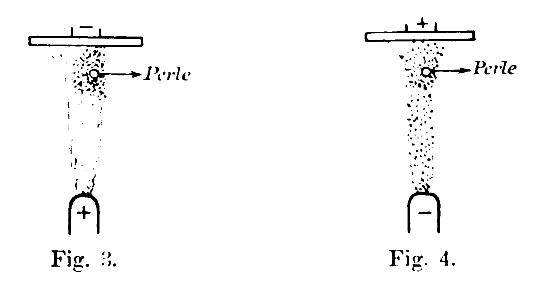



Fig. 3. Fig. 4.

Lithiumperle wird unmittelbar unter der Scheibe in die Strombahn eingeführt. Befindet sich die Anode unten, so wandert das Lithium aus der Verdampfungswolke nicht nach unten (Fig. 3); dagegen verbreitet sich die rote Färbung entgegen dem aufsteigenden mechanischen Gasstrom nach unten, wenn sich hier die Kathode befindet (Fig. 4). Wie mit Lithium läßt sich der elektrische Transport von positiven

Metallionen im Glimmstrom nach der Kathode auch mit den übrigen Alkalien, den alkalischen Erden und anderen Metallen zeigen.

§ 12. **Elektrischer Transport von Metallionen im Lichtbogen.** — Der Lichtbogen besitzt eine positive Lichtsäule von der gleichen Art wie der Glimmstrom; ein Unterschied zwischen beiden Stromarten ist lediglich an der Kathode vorhanden.*) Im Glimmstrom ist der Spannungsabfall und damit die Geschwindigkeit der lichterregenden negativen Elektronionen an der Kathode viel größer als an der Anode, im Lichtbogen dagegen ist dieser Unterschied im Spannungsabfall nur gering. Man ist darum beim Lichtbogen einerseits aus diesem Grund berechtigt, verschiedene Leuchtintensitäten eines Dampfes an beiden Polen aus einer Verschiedenheit der Partialdrucke zu erklären; andererseits dürfen wir nach den beweiskräftigen Versuchen von Lenard, Riecke und dem Verfasser auch bei dem Lichtbogen einen elektrischen Transport positiver Metallionen nach der Kathode erwarten; diesem Transport wird ein Metall um so mehr unterliegen, je leichter es ionisiert wird, also die Alkalien und alkalischen Erden mehr als die anderen Metalle.

Indem man das Bild des Lichtbogens auf den Spalt eines Spektralapparates projiziert, kann man die Lichtemission verschiedener Teile des Bogens getrennt untersuchen. Läßt Thomas[17]) den Spalt in der Verbindungslinie der beiden Kohlepole des Lichtbogens liegen, so findet er, daß die Intensität der im Lichtbogen auftretenden Metalllinien von der Anode nach der Kathode zunimmt. Bei Einführung von Metallsalzen in den Lichtbogen findet Baldwin[18]) nach der vorstehenden Methode folgendes: *K*, *Na*, *Li*, *Ba*, *Sr* und *Ca* schwächen diejenigen Linien, welche im reinen Bogen vor der Anode am stärksten sind die Linien dieser Metalle treten am intensivsten vor der Kathode auf, intensiver als die Linien von *Cd*, *Zn*, *Cu*, *Ag*; die Kohlebanden sind am stärksten vor der Anode. Foley[19]) versieht erst die negative Kohle mit einem Kalziumsalz, wählt als Anode eine reine Kohle, entzündet zwischen ihnen den Lichtbogen durch Dazwischenhalten einer dritten Kohle und läßt den Bogen eine Minute lang brennen. Darauf ersetzt er die kalziumhaltige Kathode durch eine reine Kohle, entzündet von neuem und findet dann die Kalziumlinien nur in geringer Intensität. Stellt er aber diesen Versuch in der Weise an, daß er die Anode, nicht die Kathode mit Kalzium tränkt und nach kurzem Brennen die Anode durch eine reine Kohle ersetzt, so treten hierauf im Lichtbogen

*) J. Stark, Ann. d. Phys. 12, 679, 1903.

zwischen der alten, ursprünglich reinen Kathode und der reinen neuen Anode die Kalziumlinien in großer Intensität auf. Foley findet weiter, daß *Ti*, *Fe*, *Cu* überall im Bogen gleich intensiv leuchten, *C*, *Si*, *Mn* stärker vor der Anode, *Ca*, *K*, *Al*, *Ba*, *Na* am stärksten vor der Kathode

(Eingegangen 2. August 1904.)

---

# Die elektrischen Erscheinungen bei der Phosphoroxydation.

Von **F. Harms.**

Literatur.

Matteucci, Encyclopaedia Britannica **8**, 622, 1855.
J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **39**, 324, 1890; Phys. Zeitschr. **4**, 457, 1903.
J. Naccari, Atti di Torino **25**, 252, 1890.
S. Bidwell, Nature **49**, 212, 1893.
C. Barus, Experiments with ionised air. Smithonian contributions 1901. Ann. d. Phys. **11**, 1142, 1903.
G. C. Schmidt, Phys. Zeitschr. **3**, 475, 1902; **4**, 293, 1903; **5**, 445, 1904; Ann. d. Phys. **10**, 704, 1903.
E. Bloch, Compt. rend. **135**, 1324, 1902; **137**, 1040, 1903.
F. Harms, Phys. Zeitschr. **4**, 111, 1902; **4**, 436, 1903; **5**, 93, 1904; Würzburger Habilitationsschrift 1904.
A. Gockel, Phys. Zeitschr. **4**, 602, 1903.
S. Guggenheimer, Phys. Zeitschr. **5**, 397, 1904.
J. Zeleny, Cambr. Proc. **10**, 14, 1898.
Joubert, Thèses. Paris 1874.
Th. Ewan, Z. phys. Chem. **16**, 342, 1895.
Centnerszwer, Z. phys. Chem. **26**, 1, 1898.
E. Warburg, Berl. Akad. Ber. **46**, 11. Nov. 1903.
F. Richarz u. R. Schenck, Berl. Ber. **52**, 10. Dez.; **53**, 7. Jan.

In der Nähe von feuchtem sich oxydierendem Phosphor erweist sich die Luft gut leitend. Diese Tatsache wurde schon von Matteucci gefunden. Spätere Untersuchungen zeigten, daß die Leitfähigkeit der Luft aufhört, wenn die Oxydation des Phosphors verhindert wird, z. B. dadurch, daß man Terpentindämpfe (Naccari) oder Leuchtgas (Elster und Geitel) gegen den zu oxydierenden Phosphor bläst.

Elster und Geitel wiesen zunächst auf die Möglichkeit hin, daß die nebelförmigen Oxydationsprodukte des Phosphors die Elektri-

zitätsübertragung bewirken könnten; ähnliche Nebel, z. B. solche von $NH_4CL$ machten die Luft jedoch nicht leitend, so daß Elster und Geitel zu dem Schluß kamen, daß die Elektrizitätsübertragung in Phosphorluft nicht durch die Nebelteilchen erfolge, sondern in derselben Art wie in Flammengasen vor sich gehe.

Nachdem die Ionentheorie der Elektrizitätsleitung in Gasen ausgebildet war, untersuchte Barus die Leitfähigkeit der Phosphorluft von neuen Gesichtspunkten aus. Er fand zunächst das wichtige Resultat, daß die Erscheinungen in der durch Phosphoroxydation leitend gemachten Luft wesentlich andere sind, als die in gewöhnlichen ionisierten Gasen. Barus fand, daß bei Feldstärken, die etwa in Röntgenluft weitaus genügen, um den „Sättigungsstrom" hervorzurufen, in Phosphorluft noch immer ein Ansteigen der Stromstärke mit wachsender elektromotorischer Kraft zu beobachten war. Im übrigen sind die vielen Untersuchungen, die Barus über die „Emanation des Phosphors" angestellt hat, ziemlich ohne Erfolg geblieben; zum Teil wohl deshalb, weil Barus nach Beziehungen zwischen der Anzahl der Ionen (gemessen durch die Leitfähigkeit) und der Anzahl der Kondensationskerne (gemessen durch die Wirkung auf den Dampfstrahl) suchte.

Alle Beobachter nahmen bis dahin an, daß bei der Phosphoroxydation Ionen entständen. Als Ionen bildende Vorgänge waren etwa denkbar: 1) ultraviolettes Licht oder eine neue Art von Strahlen, die bei der Oxydation entstehen konnten, 2) der Oxydationsvorgang selbst, so daß Phosphorluft als Flammengas aufzufassen wäre, 3) die Dissoziation des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs in Atome; diese Dissoziation wurde durch die Resultate, die sich beim Studium der Oxydationsgeschwindigkeit des Phosphors ergeben hatten, wahrscheinlich gemacht (van't Hoff, Ewan, Centnerszwer). Um diese Fragen zu entscheiden, nahm G. C. Schmidt die Untersuchungen wieder auf. Im Gegensatz zu allen früheren Beobachtern kam er zu dem Resultat, daß die durch die Oxydation des Phosphors hervorgerufene Leitfähigkeit nur eine scheinbare sei, welche von der Konvektion der Elektrizität durch die festen, nebelförmigen, leitenden Oxydationsprodukte herrühre. Dieser Auffassung wurde von verschiedenen Seiten widersprochen; die infolgedessen entstandene Diskussion hat etwa zu folgenden Resultaten geführt.

### 1. Die Rolle der Nebelteilchen.

Zeleny hat Versuche über das Verhalten ionisierter mit Nebeln erfüllter Luft im elektrischen Felde angestellt; er beobachtete die Be-

wegung von Nebelfäden in starken Feldern; die Anordnung war so getroffen, daß die Nebelfäden senkrecht zur Richtung der Kraftlinien verliefen. Es zeigte sich nun folgendes: war das Gas, in dem die Nebelfäden herabfielen, nicht ionisiert, so bewegten sich die Nebelfäden auch bei hohen Feldstärken nicht; war dagegen das Gas, etwa durch Röntgenstrahlen, ionisiert, so wurden die Nebelfäden in die Richtung der Kraftlinien hineingezogen. Dies Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß man annimmt, durch die gerichtete Bewegung der Gasionen entstehe eine Luftströmung, die die Nebelteilchen mit sich reißt. Auch die Erklärung wäre denkbar, daß die Nebelteilchen im ionisierten Gas durch Ionenadsorption geladen werden und deshalb dem Verlauf der Kraftlinien folgen müssen.

Die Untersuchung des Phosphornebels ergab folgendes: Bei geringen Feldstärken wird ein in geeigneter Weise in das elektrische Feld eingeführter Nebelfaden nicht sichtbar abgelenkt, der Elektrizitätstransport zwischen zwei Elektroden ist nicht wesentlich davon abhängig, ob der Phosphornebel die Elektroden trifft oder nicht (Harms, Elster und Geitel). Bei sehr hohen Feldstärken dagegen wird der Nebel stark beeinflußt; entsteht er an einer Elektrode, so wird er mit Steigerung der Feldstärke immer vollständiger zu der andern Elektrode hinübergetrieben. Aus der Menge des an der zweiten Elektrode ankommenden Nebels kann man dann auf den gleichzeitigen Elektrizitätstransport schließen (Schmidt). Läßt man den Nebel außerhalb des Feldes sich bilden und bringt erst den fertig gebildeten Nebel in das elektrische Feld, so beobachtet man stets eine deutliche Teilung, sei es, daß man den Nebel in Tropfenform zwischen zwei Kondensatorplatten bringt, zwischen denen erst dann ein starkes Feld erzeugt wird (Harms), sei es, daß man ihn in einem durch weitmaschiges Drahtnetz elektrisch geschützten Raume entstehen und durch eine Masche des Netzes in das elektrische Feld eintreten läßt (Elster und Geitel).

## 2. Beziehung zwischen Stromstärke und elektromotorischer Kraft.

Das Verhalten des Phosphornebels wird erklärlich, wenn man die Abhängigkeit der durch Phosphorluft vermittelten Stromstärke von der elektromotorischen Kraft untersucht. Barus hatte gefunden, daß man unter normalen Umständen in Phosphorluft keinen Sättigungsstrom beobachten kann; dies Resultat ist von allen übrigen Beobachtern bestätigt worden. Unter geeigneten Bedingungen (geringer Elektroden-

abstand) erscheint die Kurve elektromotorische Kraft—Stromstärke nahezu als gerade Linie (Schmidt); bei größerem Elektrodenabstand — man verwendet hierbei zweckmäßig Elektroden, die aus konzentrischen Zylindern bestehen — zeigt die Kurve jedoch immer mehr die in Fig. 1 dargestellte charakteristische Form.

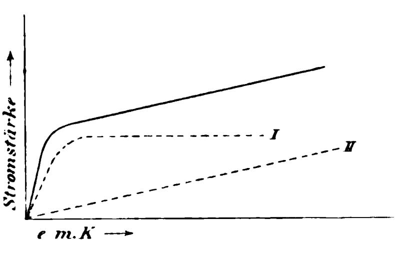



Fig. 1.

Die Stromstärke wächst zunächst mit wachsender elektromotorischer Kraft linear an; bei Feldstärken, bei denen in gewöhnlichen ionisierten Gasen die Sättigungsstromstärke erreicht wird, wächst sie langsamer als die elektromotorische Kraft, wird aber bei weiterer Erhöhung der elektromotorischen Kraft nicht konstant, sondern wächst linear, aber einer geringeren Leitfähigkeit entsprechend. weiter (Harms). Diese Form der Kurve läßt sich dadurch erklären, daß man zwei verschiedene Arten von Ionen annimmt: einmal „freie" Ionen, die den gewöhnlichen Gasionen ähnlich sind, und zweitens trägere Ionen, die aus den freien durch Anlagerung von Nebelteilchen entstehen können: diese müssen natürlich eine weit kleinere Beweglichkeit haben als die freien Ionen. Je kleiner aber die Ionenbeweglichkeiten sind, desto höhere Feldstärken sind cet. par. nötig, um in dem ionisierten Gas den Sättigungsstrom zu erzeugen. Man kann nun die Kurve (Fig. 1) zwanglos als Superposition zweier Kurven I und II betrachten. I entspricht den freien Ionen: für sie wird bei Feldstärken, die den entsprechenden bei gewöhnlichen Gasionen gleich sind, Sättigungsstrom erreicht. II entspricht den trägeren Ionen: hier ist noch keine Andeutung von Sättigungsstrom zu sehen: die durch diese Ionen vermittelte Stromstärke ist in dem ganzen untersuchten Bereich der elektromotorischen Kraft proportional. Aus dieser Annahme erklärt sich auch der verschiedene Einfluß des Nebels bei niedrigen und hohen Feldstärken. Bei niedrigen Feldstärken wird der Elektrizitätstransport wesentlich durch die freien Ionen bewirkt, die

trägeren werden ihrer geringen Beweglichkeit wegen von dem schwachen Feld kaum beeinflußt; darum werden die Nebelfäden nicht abgelenkt, und es hat wenig Einfluß auf die Stromstärke, ob die Nebel die Elektroden treffen oder nicht. Bei hohen Feldstärken dagegen wird der Elektrizitätstransport wesentlich von den trägeren Ionen übernommen, wie aus Fig. 1 hervorgeht; infolgedessen ist der Elektrizitätstransport dann von der Stärke des zwischen den Elektroden übergehenden Nebelstroms abhängig.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Elektrizitätstransport in Phosphorluft durch Ionen oder die festen Nebelteilchen erfolge, war die Untersuchung wichtig, ob man unter geeigneten Bedingungen nicht doch einen Sättigungsstrom erzielen könnte. In der Tat gelang dies Bloch, indem er die zur Oxydation des Phosphors verwendete Luft scharf trocknete; dann erhielt er allerdings Stromstärken, die mit weiterer Erhöhung der elektromotorischen Kraft nicht mehr wuchsen. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, daß besonders der Wasserdampf die Phosphorluftionen so träge macht.

Nach Guggenheimer soll zwar bei Verwendung von absolut trockenem Phosphor und absolut trockenem Sauerstoff weder Oxydation noch Ionisation stattfinden. Die Rolle des Wasserdampfs bedarf aber noch weiterer Aufklärung, die allerdings experimentell sehr schwierig sein wird.

Eine zweite Methode, die Aussicht bot, einen Sättigungsstrom beobachten zu können, besteht darin, daß man die Beweglichkeiten der eventuell vorhandenen Ionen vergrößert, dann muß ja cet. par. die Sättigungsstromstärke bei niedrigeren Feldstärken erreicht werden. Nun sind die Beweglichkeiten von Gasionen dem Gasdruck umgekehrt proportional. Druckverminderung muß also infolge der Vergrößerung der Beweglichkeiten ein Mittel sein, das Eintreten des Sättigungsstromes zu erzwingen (Harms). Es zeigte sich denn auch, daß die bei 20—100 mm *Hg* erhaltenen Kurven, die die Abhängigkeit der Stromstärke von der elektromotorischen Kraft darstellten, einen exakten Sättigungsstrom ergaben. Durch den Nachweis des Sättigungsstromes war aber auch bewiesen, daß der Elektrizitätstransport durch Ionen und nicht durch feste Staubteilchen vermittelt wird, da in diesem Falle ein Sättigungsstrom weder vorauszusehen noch zu erklären wäre.

### 3. Bestimmung der Ionenkonstanten.

Nachdem die Existenz von Phosphorluftionen nachgewiesen war, konnte an die Bestimmung der Beweglichkeit und der Molisierungs-

geschwindigkeit gedacht werden. Es ergaben sich dabei Resultate, die denen, die in Flammengasen erhalten wurden, sehr ähnlich waren. Zunächst zeigte sich allen Beobachtern übereinstimmend das Resultat, daß die Beweglichkeiten der Anionen und der Kationen nicht merklich verschieden sein konnten. Die erste Messung der Beweglichkeiten wurde von Bloch ausgeführt: er bediente sich der von Langevin angegebenen Methoden und fand für die Beweglichkeit der Ionen, die entstehen, wenn Phosphor sich in trockener Luft oxydiert, den enorm kleinen Wert von 0,0003 cm/sec für ein Gefälle von 1 Volt/cm. Dieser Wert ist etwa 3000 mal kleiner als der für gewöhnliche Gasionen gefundene (etwa 1 cm/sec). Die Messungen von Harms zeigten, daß die Verhältnisse hier ähnlich kompliziert sind wie bei den Ionen von Flammengasen. Bei diesen fand Mc Clelland, daß die Beweglichkeit der Ionen abnahm mit zunehmendem Abstand von der sie erzeugenden Flamme; diese Tatsache wurde auf eine Belastung der Ionen mit Wasserdämpfen, die in der Flamme vorhanden sein sollten, zurückgeführt. Bei den Ionen der Phosphorluft zeigte sich ähnliches: deren Beweglichkeit wurde nach der von Thomson und Rutherford verwendeten Methode der mechanischen Ablenkung bestimmt, indem die zu untersuchende Phosphorluft mit gemessener Geschwindigkeit durch einen Zylinderkondensator gesaugt wurde, der eine Messung der zwischen seinen Elektroden übergehenden Stromstärke gestattete; und zwar mußten die Beobachtungen, damit durch Messung des Sättigungsstromes die Ionenkonzentration bestimmbar war, bei vermindertem Druck ausgeführt werden. Die immer auf Atmosphärendruck bezogenen Beweglichkeiten variierten zwischen 0,015 cm/sec und 0,0006 cm/sec, je nachdem die Ionen weniger oder mehr Zeit brauchten, um von ihrem Entstehungsort an den Ort, an dem die Messung ausgeführt wurde, zu gelangen. Fig. 2 gibt die Kurve der Beweglichkeiten der Ionen als Funktion ihres Alters (Harms). Dabei sind statt der Beweglichkeiten aus Bequemlichkeitsgründen deren Logarithmen aufgetragen. Außerdem ist in Fig. 2 an der Stelle $T=0$ die Beweglichkeit gewöhnlicher Gasionen angegeben ($u=1$) und der Blochsche Wert $u=0.0003$ eingezeichnet. Die Fig. 2 zeigt, daß man die Kurve ohne Zwang für $T=0$ durch einen Punkt in der Nähe von $u=1$ verlaufen lassen kann. Dann würde die Änderung der Beweglichkeit mit dem Alter der Ionen so zu erklären sein. Infolge der Phosphoroxydation wird das umgebende Gas ionisiert; die so entstandenen Ionen sind wahrscheinlich gewöhnliche Gasionen mit den diesen entsprechenden Beweglichkeiten. In dem von Nebelteilchen erfüllten

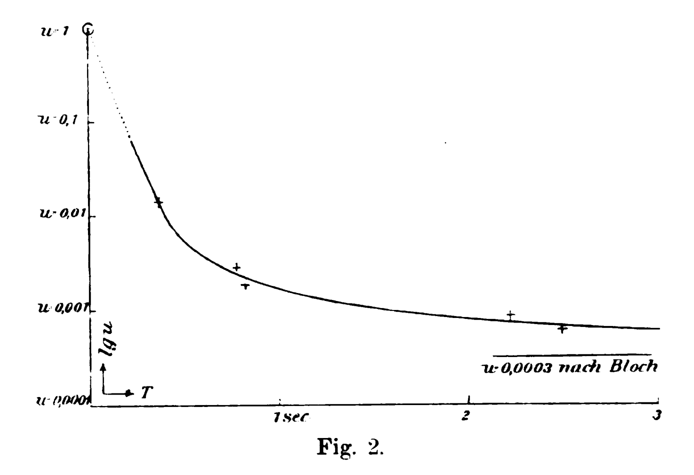



Fig. 2.

Gasraum werden allmählich immer mehr von den ursprünglich „freien" Ionen mit Nebelteilchen beschwert; ein immer größer werdender Bruchteil der überhaupt vorhandenen Ionen wird also geringere Beweglichkeit erhalten; die mittlere Beweglichkeit der Ionen (nur diese wird bei der verwendeten Methode gemessen) wird dadurch mit zunehmendem Alter der Ionen abnehmen.

Messungen der Molisierungsgeschwindigkeit sind von Bloch und Harms ausgeführt. Nach theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Langevin ist die Molisierungsgeschwindigkeit dem Gasdruck proportional. Dies Gesetz fand Harms bei Messungen zwischen 30 und 75 mm *Hg* auch für Phosphorluftionen bestätigt; berechnet man aus den beobachteten Werten die für Atmosphärendruck gültige Molisierungsgeschwindigkeit, so erhält man etwa $\frac{k_2}{\varepsilon} = 1400$. Messungen derselben Größe für gewöhnliche Gasionen haben verschiedene Beobachter zu Werten von etwa $\frac{k_2}{\varepsilon} = 3000$ geführt. Die Molisierungsgeschwindigkeit von Phosphorluftionen ist also kleiner als die gewöhnlicher Gasionen; das wird mit der geringeren mittleren Beweglichkeit zusammenhängen. Einen noch viel kleineren Wert $\left(\frac{k_2}{\varepsilon} = 3\right)$ fand Bloch; der Unterschied dieses Wertes gegen den obigen (1400) ist so groß, daß er sich nur erklären ließe, wenn die von Bloch untersuchten Ionen etwa sehr alt gewesen wären, was aus den betreffenden Arbeiten nicht zu ersehen ist. Jedenfalls muß die Moli-

sierungsgeschwindigkeit bei großem Alter der Ionen viel kleiner sein, als bei gewöhnlichen Gasionen, da die Beobachtungen zeigen, daß noch 10 Minuten, nachdem das ionisierende Phosphorstück aus dem Untersuchungsraum entfernt war, eine erhöhte Leitfähigkeit der Luft nachgewiesen werden konnte (Harms). Ähnliche Beobachtungen für Flammengase sind lange bekannt.

### 4. Beziehungen zwischen Oxydation und Ionisierung.

Um einen Einblick in den Mechanismus des Vorgangs zu bekommen, liegt es nahe, nach einer Abhängigkeit zwischen der oxydierten Phosphormenge und der gebildeten Anzahl von Ionen zu suchen. Zu diesem Zweck wurde an der inneren von zwei koaxialen Zylinderelektroden ein Stück Phosphor befestigt und der zwischen diesen beiden Elektroden erzeugbare Sättigungsstrom gemessen; außerdem gestattete ein empfindliches Differenzialmanometer die zur Oxydation verbrauchte Sauerstoffmenge aus der Druckabnahme zu berechnen. Die Versuche wurden stets in der Weise angestellt, daß das Untersuchungsgefäß bis zu einem bestimmten Druck (20—100 mm) mit Stickstoff gefüllt wurde; diesem Stickstoff wurde eine geringe Menge (einige ccm) Sauerstoff zugefügt und die Elektrizitätsmenge bestimmt, die zwischen den Elektroden übertragen werden konnte, bis der gesamte Sauerstoff zur Oxydation verbraucht war. Es ergab sich, daß das Verhältnis Elektrizitätsmenge : Sauerstoffmenge nur etwa wie 1 : 2 variierte bei großer Variation der Versuchsbedingungen. Es wurden variiert: 1. die Dimensionen des benutzten Phosphorstückes, 2. die Dimensionen des Reaktionsgefäßes, 3. die Temperatur ($0^0$—$20^0$), 4. der Partialdruck des Stickstoffs (20—100 mm), 5. die Sauerstoffmenge (0,25—14 ccm), 6. die zum Ablauf der Reaktion nötige Zeit (10′—1440′). Aus den Beobachtungen ergab sich, daß bei dem Oxydationsvorgange nur ein geringer Bruchteil (etwa $3 \times 10^{-7}$) des gesamten verbrauchten Sauerstoffs dissoziiert wird.

Zu bemerken ist übrigens, daß diese Beziehung nur gilt, wenn ein abgeschlossenes Sauerstoffquantum vollständig zur Oxydation verbraucht wird. Während der Reaktion selbst ist die Anzahl der in der Zeiteinheit gebildeten Ionen nicht der in der Zeiteinheit verbrauchten Sauerstoffmenge proportional. Man kann das am besten beobachten, wenn die Reaktion langsam verläuft. Bei einem Versuch verhielten sich z. B. die Ionenmengen, die gebildet wurden, während je ein Viertel des überhaupt verbrauchten Sauerstoffs zur Oxydation verwandt wurde, wie 38 : 29 : 25 : 13. Diese Tatsache läßt darauf

schließen, daß nicht der Oxydationsvorgang an sich die ionenbildende Reaktion ist, sondern daß die Ionisierung durch einen anderen, mit der Oxydation verbundenen Vorgang bewirkt wird. Wahrscheinlich besteht ein Zusammenhang mit der Ozonbildung. Bei allen Reaktionen, bei denen Ozon entsteht, bemerkt man ja auch eine hohe Leitfähigkeit des ozonisierten Gases; ich erinnere nur an die Ozonbildung in den Ozonisatoren, in ultraviolettem Licht, bei der Elektrolyse mit großen Stromdichten, an der aktiven Elektrode des Wehneltunterbrechers. Eine gleichzeitige Bestimmung der gebildeten Ozonmenge und der Anzahl der entstandenen Ionen ergab für das Verhältnis gebildete Ionen: ozonisierte Sauerstoffmoleküle den Wert $5 \times 10^{-7}$; die gebildete Ozonmenge ist also von der Größenordnung der verbrauchten Sauerstoffmenge; eine Tatsache, die früher schon von van't Hoff exakter untersucht war. Bezüglich des Zusammenhangs zwischen Ionisation und Ozonbildung sei noch bemerkt, daß die Menge des in einem über Phosphor geblasenen Luftstrome gebildeten Ozons unabhängig davon ist, ob die Phosphoroxydation außerhalb eines elektrischen Feldes erfolgt oder einem Felde, das ausreicht, alle gebildeten Ionen sofort abzuscheiden. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß Ozonisierung und Ionisierung zwei Begleiterscheinungen desselben Vorgangs sind, die also nur dadurch zusammenhängen, daß sie eine gemeinsame Ursache haben. Dem Verfasser erscheint es, entgegen seiner früheren Ansicht, am wahrscheinlichsten, daß bei der die Oxydation begleitenden Lichterscheinung auch ultraviolette Strahlen auftreten, die ihrerseits sowohl ionisierend als auch ozonisierend wirken; doch sind Versuche, diese ultraviolette Strahlung anderweitig nachzuweisen, fehlgeschlagen. Als Stütze dieser Anschauung können nur die Warburgschen Ansichten über die Bildung des Ozons in Ozonisatoren angeführt werden, die den photo- und kathodochemischen Wirkungen zugerechnet wird. Jedenfalls kann die Leitfähigkeit der Phosphorluft nicht von der Zersetzung des nach Richarz und Schenck „radioaktiven" Ozons herrühren, da die Ionisation in Zersetzung begriffenen Ozons, wenn überhaupt vorhanden, von ganz anderer Größenordnung ist als die der Phosphorluft.

(Eingegangen 18. Oktober 1904.)

# Die Abgabe negativer Elektrizität von heißen Körpern.

Von **O. W. Richardson.**

## Literatur.

Hinweise auf die früheren Arbeiten über die Ionisation finden sich bei
Wiedemann, Elektrizität, IV.
Stark, Die Elektrizität in Gasen
und
J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases.
In der vorliegenden Arbeit wird Bezug genommen auf folgende Artikel:
Elster und Geitel, Wied. Ann. **37**, 315, 1889.
J. J. Thomson, Phil. Mag. [5] **48**, 547, 1899.
J. Mc Clelland, Camb. Phil. Proc. **10**, 241, 1900. — **11**, 296, 1901.
O. W. Richardson, Camb. Phil. Proc. **11**, 286, 1901. — Phil. Trans. **201**. 516, 1903. — Phys. Zeitschr. **5**, 6, 1904.
H. A. Wilson, Phil. Trans. **202**, 243, 1903.
A. Wehnelt, Sitzgsber. d. physik.-med. Soz. Erlangen, 1903, 150. — Ann. d. Phys. [4] **14**, 425, 1904.
G. Owen, Camb. Phil. Proc. **12**, 493, 1904. — Phil. Mag. [6] **8**. 230, 1904.
R. J. Strutt, Phil. Mag. [6] **4**, 98, 1902.

§ 1. Einleitung. Die Entladung von Elektrizität von heißen Körpern wird im allgemeinen kompliziert durch Wirkungen, welche von dem umgebenden Gas herrühren. Die meisten dieser Wirkungen lassen sich dadurch beseitigen, daß man den heißen Körper in ein gutes Vakuum bringt, wo dann die zu betrachtenden Erscheinungen ihre einfachste Form annehmen. Wir wollen einen Platindraht nehmen, der zuvor in Luft erhitzt und darauf sorgsam durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt worden ist. Diesen bringen wir in eine Vakuumröhre, so daß wir den Strom messen können, welcher von dem Drahte durch das Vakuum hindurch zu einer benachbarten Elektrode geht. Weiter möge das in der Röhre verbleibende Gas Luft sein und sein Druck möge den von 0,001 mm Quecksilber nicht überschreiten. Messen wir nun den Strom, welcher bei Erhitzung des Drahtes zur zweiten Elektrode übergeht, so werden wir einen merklichen Unterschied in den Ergebnissen beobachten, je nachdem der Draht gegenüber der Elektrode positiv oder negativ geladen ist. Ist der Draht positiv geladen, so erhalten wir zunächst einen beträchtlichen Strom. Dieser dauert indessen nicht an, sondern verschwindet um so schneller, je höher die Temperatur des Drahtes ist. Die Aussendung positiver Ionen scheint

keine stetige Funktion der Temperatur eines heißen Drahtes zu sein. In der Tat haben wir allen Grund zu der Annahme, daß ein Draht aus reinem Metall, der zuvor sorgfältig gereinigt und hinlänglich lange Zeit auf bestimmter Temperatur gehalten worden ist, überhaupt keine Abgabe positiver Elektrizität zeigen würde. Indessen scheinen, aus bisher unbekannten Gründen, selbst noch so sorgfältig gereinigte Drähte zuerst nach der Erwärmung eine beträchtliche Fähigkeit zur Abgabe positiver Ionen zu besitzen.

Wäre unser Draht, statt positiv geladen zu sein, negativ geladen gewesen, so würden die beobachteten Wirkungen ganz andere und wesentlich einfachere gewesen sein. Beim Erhitzen des Drahtes hätten wir einen bestimmten Strom erhalten, der konstant geblieben wäre, wenn wir den Draht auch noch so lange erhitzt hätten. Mit anderen Worten: der Betrag der Erzeugung negativer Ionen durch einen heißen Körper ist eine bestimmte und meßbare Funktion der Temperatur des Körpers. Er ist völlig unabhängig von der Zeit, während welcher der Körper erhitzt worden ist.

J. J. Thomson maß das Verhältnis der Ladung zur Masse der Träger der negativen Strömung von glühender Kohle aus und fand dasselbe zu $8{,}7 \times 10^6$, woraus ersichtlich ist, daß die Strömung von den Korpuskeln (negativen Elektronen) getragen wird. Ganz kürzlich sind von Wehnelt ganz ähnliche Versuche ausgeführt worden über die negative Strömung von erhitzten alkalischen Erden, desgleichen von Owen über die negative Strömung von heißem Platin und dem Nernstschen Glühkörper. Alle diese verschiedenen Substanzen lieferten gleiche Resultate. Das zeigt, daß die Abgabe von Korpuskeln bei hohen Temperaturen eine allgemeine Eigenschaft erhitzter Körper ist.

Den Einfluß des umgebenden Gases auf den negativen Strom haben mehrere Experimentatoren untersucht, u. a. Mc Clelland. Derselbe fand, daß der Strom anscheinend unabhängig vom Druck des Gases ist zwischen 0,01 und 0,1 mm. Dies führte zu der Ansicht, daß die Ionen nicht durch eine Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem umgebenden Gas erzeugt werden, sondern daß sie einfach von dem Metall in Freiheit gesetzt werden ohne Mitwirkung des umgebenden Gases. Alle neueren Arbeiten haben dazu gedient, diese Annahme zu stützen, daß die Ionisierung in einem guten Vakuum nicht in dem umgebenden Gas ihren Ursprung hat. Dieselbe ist praktisch bestätigt durch die in einigen Fällen erhaltene Größe des Stromes. Beispielsweise hat der Verfasser bei Anwendung eines Kohlefadens einen Strom von 2 Amp. für 1 $cm^2$ Kohlenoberfläche erhalten bei 0,0016 mm Druck und 60 Volt

Potentialdifferenz. Eine einfache Rechnung zeigt, daß wenn die Ionisierung durch eine Wechselwirkung zwischen dem Kohlefaden und dem Gas hervorgebracht würde, zur Erzeugung eines Stromes von dieser Stärke jedes Molekül bei jedesmaligem Zusammenstoß mit dem glühenden Faden nicht weniger als fünfundzwanzig Ionen hervorbringen müßte.

§ 2. Allgemeine Theorie. — Anwendung der Thermodynamik. Es entsteht nun die Frage nach dem Mechanismus des Vorganges, durch welchen die Korpuskeln aus dem heißen Körper in Freiheit gesetzt werden. Eine einfache Erklärung wird durch die Elektronentheorie der metallischen Leitung geliefert. Nach dieser Hypothese enthalten alle Metalle eine große Anzahl von Korpuskeln, welche sich mit großen Geschwindigkeiten nach allen Richtungen hin bewegen und sich ganz ähnlich wie ein Gas verhalten. Diese werden nun innerhalb des Metalls festgehalten durch die Summe der Anziehungskräfte der umgebenden positiven und negativen Elektronen, wodurch an der Grenzfläche gegen das Metall hin gerichtete Kräfte entstehen. Wird die Temperatur des Metalles erhöht, so wird die kinetische Energie der darin enthaltenen Elektronen wachsen und einige derselben werden in den Stand gesetzt werden, die Kräfte zu überwinden, welche sie innerhalb des Metalles festzuhalten streben, und werden so in Freiheit gesetzt werden. Verf. wandte die kinetische Gastheorie an und verfolgte diesen Vorgang analytisch und erhielt so eine Formel, welche die Anzahl der in der Sekunde abgegebenen Korpuskeln in Beziehung bringt zu der Konzentration der freien Korpuskeln im Innern des Metalles. Die gleiche Formel erhielt J. J. Thomson ohne Anwendung der Formeln der kinetischen Theorie, während eine ähnliche Formel sich thermodynamisch ableiten läßt ohne jede Annahme über die Existenz freier Korpuskeln im Innern des Metalles. Diese Methode hat H. A. Wilson empfohlen.

Seit die Experimente Wehnelts gezeigt haben, daß so schlechte Elektrizitätsleiter wie die alkalischen Erden die Fähigkeit besitzen, große Mengen von Korpuskeln abzugeben, ist es klar, daß die korpuskulare Theorie der Leitung in Metallen eine zu enge Grundlage ist, um darauf eine allgemeine Theorie der Erscheinung aufzubauen. Der beste Weg ist, die Wirkung als einen Fall von chemischer Dissoziation zu betrachten, von der sie in der Tat nicht wesentlich verschieden ist. Ihr genaues Analogon würde ein Fall sein wie derjenige der Dissoziation von Kalziumkarbonat, einer festen Substanz, welche in einen festen und einen gasförmigen Bestandteil zerfällt. In ähnlicher Weise haben wir im Falle der Substanz, aus welcher ein negativer Strom

hervorgeht, das Atom oder Molekül, welches in ein positives Ion und ein Korpuskel zerfällt. Abgesehen von der Verschiedenheit der Symbole sind die beiden chemischen Gleichungen

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

und

$$Pt \rightleftarrows Pt_+ + e$$

genau identisch.

$e$ ist hier das chemische Symbol für das Atom der negativen Elektrizität und $Pt_+$ dasjenige für das positive Platin-Ion.

Nun wissen wir, daß wie bei jedem physikalisch-chemischen Vorgange, bei welchem eine gasförmige und eine feste Phase und nur ein unabhängiger Bestandteil auftreten, es für jede Temperatur ($\Theta$) einen bestimmten Druck ($p$) geben muß, für welchen die äußeren Korpuskeln, welche die gasförmige Phase darstellen, im Gleichgewicht sind mit der erzeugenden Substanz. Es sei $v$ die Volumenänderung, wenn 1 Grammmolekül Korpuskeln ausgesandt wird, d. h. $v$ ist das Volumen, welches von 1 Grammmolekül Korpuskeln in freiem Zustande und ohne den Einfluß äußerer elektrischer Kraft bei der Temperatur $t$ eingenommen wird. Es sei ferner $L$ die die Emission begleitende Energieänderung. Dann ergibt das zweite Grundgesetz der Thermodynamik:

$$L = v\Theta \frac{dp}{d\Theta}.$$

Vernachlässigen wir nun die Wirkung der elektrischen Kräfte und nehmen wir in roher Annäherung an, daß die Korpuskeln dem Gesetz von Boyle und Charles gehorchen, so haben wir:

$$pv = R\Theta$$

und

$$L = Q + pv = Q + R\Theta,$$

wo $Q$ die innere Arbeit ist, welche erfordert wird, um 1 Grammmolekül Korpuskeln in Freiheit zu setzen. Diese Substitutionen ergeben:

$$\frac{Q + R\Theta}{\Theta^2}\, d\Theta = \frac{R\,dp}{p},$$

woraus folgt:

$$p = A_0 \Theta e^{-Q/R\Theta}.$$

$A_0$ ist hier eine willkürliche Konstante. Diese Gleichung gibt uns den Gleichgewichtsdruck der Korpuskeln bei der Temperatur $\Theta$.

Was experimentell gemessen wird, ist nun nicht dieser Gleichgewichtsdruck, sondern der Sättigungsstrom, d. h. die Anzahl Korpuskeln,

welche das heiße Metall in einer Sekunde aussendet. Diese läßt sich leicht aus dem Gleichgewichtsdruck ableiten, denn es ist klar, daß die Bedingung für das Gleichgewicht die ist, daß die Anzahl der von dem heißen Metall abgegebenen Korpuskeln gleich ist der Anzahl äußerer Korpuskeln, welche in der Sekunde auf dasselbe auftreffen. Ist diese Anzahl $N$ per $cm^3$, so haben wir

$$p = a\,m\,N\,V = A'\,N\,\Theta^{1/2},$$

wo $A'$ und $a$ Konstanten sind, $m$ die Masse eines Korpuskels, $V$ die mittlere Geschwindigkeit eines Korpuskels und $\Theta$, wie oben, die absolute Temperatur ist. Wir erhalten somit für die Anzahl der von der Oberfläche per Flächeneinheit in der Sekunde ausgesandten Korpuskeln

$$N = A_1\,\Theta^{1/2}\,e^{-Q/R\Theta},$$

wo $A_1$ eine neue Konstante ist.

Ist $S$ die gesamte heiße Oberfläche und $\varepsilon$ die Ladung auf einem Korpuskel, so wird der Sättigungsstrom gegeben durch

$$C = N\varepsilon S = A_1\,\varepsilon\,S\,\Theta^{1/2}\,e^{-Q/R\Theta}.$$

Die obige Gleichung zeigt, daß, welches auch immer der Zustand der Korpuskeln im Innern des heißen Körpers sein mag, die Anzahl der in der Sekunde in Freiheit gesetzten Korpuskeln hinsichtlich der Temperaturänderung einer Formel genügen muß von der Gestalt $A_1\,\Theta^{1/2}\,e^{-b/\Theta}$ oder auch $A_1\,\Theta^{p}\,e^{-b/\Theta}$, wo $p$ irgend eine Konstante ist.

Das wichtige Glied in vorstehender Formel ist das Exponentialglied, teils weil es viel schneller variiert als das andere, teils weil bezüglich des Exponenten von $\Theta$ im ersten Gliede Zweifel bestehen. Ist, wie fast sicher, $Q$ eine Funktion von $\Theta$, etwa

$$Q = Q_0 + b\,\Theta,$$

so hätten wir nicht $\Theta^{1/2}$, sondern $\Theta^{1/2 + b/R}$. Indessen ist dieser Punkt nicht von großer Wichtigkeit, da die bisher ausgeführten Versuche nicht hinreichend genau sind, um kleine Differenzen dieser Art zu entscheiden.

§ 3. Experimentelle Bestätigung. Daß die hauptsächlichen Charakteristika der Erscheinungen durch eine Formel von der Gestalt $A_1\,\Theta^{1/2}\,e^{-b/\Theta}$ wiedergegeben werden, ist durch Versuche an einer großen Anzahl von Stoffen vollauf bestätigt worden. Die Gültigkeit dieser Formel wurde zuerst von dem Verfasser für den negativen Strom aus Platin, Kohle und Natrium erwiesen. Später wurde ihre Gültigkeit erwiesen für die Strömung aus reinem Platin, Platin in einer Wasserstoffatmosphäre und Palladium (H. A. Wilson); für die Korpuskelnabgabe aus den Oxyden der alkalischen Erden (Wehnelt); und endlich

erhielt Owen Kurven dieser Form für die negative Strömung aus dem Nernstkörper.

Tatsächlich scheint eine Exponentialformel des obigen Typus die Beziehung zwischen der Elektrisierung durch heiße Körper und der Temperatur nicht nur in Fällen darzustellen wie in dem der negativen Strömung, wo ein stetiger Zustand möglich ist, sondern auch in Fällen wie in dem der positiven Strömung bei niedrigen Drucken, wo die Stärke der Strömung zeitlich abnimmt. Dies ergibt sich aus einer Analyse von Resultaten, welche Strutt, Wehnelt, Owen und der Verfasser für die Änderung des positiven Stromes mit der Temperatur bei niedrigen Drucken für verschiedene Stoffe erhalten haben. In diesem Falle scheint die Reaktion, welche die Elektrisierung hervorbringt, nicht reversibel zu sein, so daß die Formel thermodynamisch nicht abgeleitet werden kann. Dieses Ergebnis steht indessen in Übereinstimmung mit den Gesetzen, welche andere rein chemische Reaktionen beherrschen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Geschwindigkeit aller bekannten chemischen Reaktionen, mögen sie nun reversibel sein oder nicht, sich mit der Temperatur nach einer Formel von der Gestalt $A f(\Theta) e^{-b/\Theta}$ ändert, wo $f(\Theta)$ irgend eine Funktion von $\Theta$ ist, deren Änderung klein ist gegenüber derjenigen des Exponentialgliedes.

§ 4. Anwendung der Elektronentheorie der metallischen Leitung. Drude und J. J. Thomson haben mit beträchtlichem Erfolge die elektrischen und optischen Eigenschaften der Metalle durch die Annahme zu erklären versucht, daß die letzteren eine große Anzahl frei beweglicher Korpuskeln enthalten, welche sich ganz ähnlich wie ein Gas verhalten. Es ist klar, daß, wenn diese Annahme richtig ist, dann nach Eintritt von Gleichgewicht eine Beziehung zwischen den Konzentrationen der Korpuskeln im Innern und außerhalb des Metalles bestehen muß. Diese Beziehung ist leicht zu berechnen aus der Betrachtung der Kräfte, denen die Korpuskeln unterworfen sind. Die Oberfläche des Metalles sei eben und senkrecht zur $x$-Achse. Wir betrachten zwei zur Oberfläche parallele Ebenen, eine innerhalb, die andere außerhalb des Metalles. Das elektrische Potential auf der Ebene innerhalb des Metalles sei 0 und dasjenige auf der äußeren Ebene $V$. Ist dann $X$ die auf ein Korpuskel wirkende elektrische Kraft und $p$ der korpuskulare Druck, so werden wir, wenn Gleichgewicht erreicht ist, die Gleichung

$$\frac{dp}{dx} = n X$$

haben, wo $n$ die Konzentration der freien Korpuskeln ist. Nach den Gesetzen von Boyle und Charles ist aber

$$p = \beta n \Theta,$$

wo $\beta$ eine für alle Gase gleiche Konstante ist. Integrieren wir

$$\beta \Theta \frac{dn}{dx} = n X$$

von der inneren bis zur äußeren Ebene, so erhalten wir

$$\log \frac{N_1}{N_2} = - \frac{1}{\beta \Theta} (\Phi + \varepsilon V).$$

Hier ist $\Phi$ die äußere Arbeit, welche beim Durchgang durch die Oberflächenschicht geleistet wird, $\varepsilon$ die Ladung auf einem Korpuskel, und $N_1$ und $N_2$ sind die Anzahl der Korpuskeln im Kubikzentimeter innerhalb und außerhalb des Metalles. Daraus folgt:

$$N_1 = N_2 e^{-(\Phi + \varepsilon V)/\beta \Theta}.$$

Befindet sich die äußere Ebene eben außerhalb des Metalles, und ist keine Potentialdifferenz angelegt, so ist

$$V = 0$$

und

$$N_1 = N_2 e^{-\Phi/\beta \Theta}.$$

Ist $Q$ die Arbeit, welche erforderlich ist, um nicht ein Korpuskel, sondern ein Grammmolekül Korpuskeln durch die Oberfläche zu schaffen, so ist

$$\frac{\Phi}{\beta} = \frac{Q}{R}$$

und

$$N_1 = N_2 e^{-Q/R \Theta}.$$

Nun ist die Anzahl der in der Sekunde von der Oberfläche ausgesandten Korpuskeln nicht gleich der Anzahl $N_1$ in der Volumeneinheit des Raumes, sondern gleich derselben, multipliziert mit der mittleren Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche. Somit ist im stetigen Zustande

$$N = N_1 u.$$

wo

$$u = \left(\frac{k m}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} u \, e^{-k m u^2} \, d u = \left(\frac{R \Theta}{2 m \pi}\right)^{1/2}$$

ist. $^3/_4 \, k$ ist dabei die mittlere Überführungsenergie eines Korpuskels, so daß wir haben:

$$N = N_2 \left(\frac{R \Theta}{2 m \pi}\right)^{1/2} e^{-Q/R\Theta}.$$

Die nach dieser von J. J. Thomson herrührenden Methode erhaltene Formel ist identisch mit derjenigen, welche der Verfasser erhalten hat

durch Anwendung der Formeln der kinetischen Gastheorie auf die Korpuskeln innerhalb des Metalles.

§ 5. **Experimentelle Prüfung.** Die genaueste Prüfung der Formel

$$x = A\,\Theta^{1/2} e^{-Q/2\Theta}$$

($R$ ist gleich 2, wenn $Q$ in Kalorien angegeben ist) ist wohl durch die Versuche von H. A. **Wilson** gegeben worden. Er fand bei seinen Versuchen an heißem Platin, daß die Formel

$$x = 6{,}9 \cdot 10^7\,\Theta^{1/2} e^{-131{,}100/2\Theta}$$

die folgenden berechneten Werte lieferte gegenüber den experimentell gefundenen:

Tabelle I.

| Temperatur in °C. | Stromstärke pr. cm², beob. | Stromstärke pr. cm², ber. |
|---|---|---|
| 1375 | 1,57×10 | 1,49×10 |
| 1408,5 | 3,43×10 | 3,33×10 |
| 1442 | 7,46×10 | 7,18×10 |
| 1476 | 15,2×10 | 15,3×10 |
| 1510,5 | 32,3×10 | 31,8×10 |
| 1545 | 63,8×10 | 64,5×10 |
| 1580 | 128×10 | 128,5×10 |

Die obigen Zahlen erstrecken sich allerdings nur über ein Gebiet von etwa 200° C. Indessen fand der Verfasser, daß eine derartige Formel mit großer Annäherung über folgende Bereiche der Stromstärke gültig ist:

für Platin von $10^{-10}$ bis $10^{-3}$ Amp./cm²
„ Kohle „ $10^{-8}$ „ 2 „ „
„ Natrium „ $10^{-11}$ „ $2 \times 10^{-2}$ „ Gesamtstrom.

Die entsprechenden Temperaturbereiche für Platin und Natrium waren in roher Annäherung von 1000° C bis 1600° C bezw. von 100° C bis 450° C.

Die tatsächlichen Werte der Konstanten $A$ und $Q$ in der Formel sind von großem Interesse. Nach jeder Theorie stellt $Q$ die Energie dar, welche erforderlich ist, um ein Grammmolekül Korpuskeln in Freiheit zu setzen, oder das, was die Chemiker als die Reaktionswärme bezeichnen. Die Werte von $Q$ in der folgenden Tabelle rühren von den Arbeiten der erwähnten Autoren her. Die Werte für $CaO$ und $BaO$ wurden nach den Zahlen in Ann. d. Phys. (4) **14**, 444 berechnet. Die Werte für den Nernstkörper sind nach den Zahlen der Tabellen 7, 8 und 9 der **Owen**schen Arbeit im Phil. Mag. berechnet. Bei der Be-

rechnung des Wertes aus der Tabelle 9 ist die letzte Beobachtung nicht mit berücksichtigt worden.

Tabelle II.

| Substanz | $Q$ | $A$ | $N$ | Beobachter |
|---|---|---|---|---|
| Kohle . . . . . . . . | $23,8 \times 10^4$ | | | Richardson |
| „ . . . . . . . . . | $19,4 \times 10^4$ | | | „ |
| „ . . . . . . . . . | $15,6 \times 10^4$ | $10^{34}$ | $10^{29}$ ? | „ |
| „ Mittelwert . . . . | $19,6 \times 10^4$ | | | „ |
| Platin, mit $HNO_3$ 24 Stunden lang gereinigt . . . . . | $15,5 \times 10^4$ | $6 \times 10^{25}$ | $4,14 \times 10^{20}$ | H. A. Wilson |
| Platin, mit $HNO_3$ eine Stunde lang gereinigt . . . . . | $13,1 \times 10^4$ | $6,9 \times 10^{26}$ | $4,8 \times 10^{21}$ | „ |
| Platin, in Wasserstoff bei 0,0013 mm . . . . . . | $12,0 \times 10^4$ | $10^{26}$ | $6,9 \times 10^{20}$ | „ |
| Platin, in Wasserstoff bei 0,112 mm . . . . . . | $8,59 \times 10^4$ | $5,3 \times 10^{23}$ | $3,65 \times 10^{18}$ | „ |
| Platin, in Wasserstoff bei 133,0 mm . . . . . . | $3,6 \times 10^4$ | $10^{18}$ | $6,9 \times 10^{12}$ | „ |
| Platindraht, nicht besonders gereinigt . . . . . . . | $9,86 \times 10^4$ | $7,5 \times 10^{25}$ | $5,2 \times 10^{20}$ | Richardson |
| Nernstkörper. Tabelle VII | $8,82 \times 10^4$ | $3,5 \times 10^{24}$ | $2,4 \times 10^{19}$ | Owen |
| „ „ IX | $9,64 \times 10^4$ | $1,15 \times 10^{23}$ | $7,9 \times 10^{17}$ | „ |
| „ Geometr. Mittel | | $6,5 \times 10^{23}$ | $4,5 \times 10^{18}$ | „ |
| „ Positive Ionen, Tabelle VIII . . . . . | $6,8 \times 10^4$ | $2,6 \times 10^{18}$ | | „ |
| Baryumoxyd auf Platin . . | $8,98 \times 10^4$ | $7,2 \times 10^{26}$ | $5,0 \times 10^{21}$ | Wehnelt |
| Calciumoxyd auf Platin . . | $8,56 \times 10^4$ | $4,5 \times 10^{26}$ | $3,1 \times 10^{21}$ | Wehnelt |
| Natrium . . . . . . . . | $6,32 \times 10^4$ | $10^{31}$ | $10^{26}$ ? | Richardson |

Von allen untersuchten Stoffen scheint Kohle den höchsten Wert von $Q$ zu liefern, denn als Mittel aus drei Bestimmungen ergab sich $19,6 \times 10^4$ Kal. Der Wert für Platin ist sehr abhängig von dem Wasserstoffgehalt, in Übereinstimmung mit der von H. A. Wilson eingehend untersuchten Tatsache, daß die Anwesenheit von Wasserstoff die negative Strömung aus heißem Platin stark erhöht. Den geringsten Wert von $6,32 \times 10^4$ Kal. liefert Natrium. Der Wert von $Q$ für die positive Strömung scheint allgemein kleiner zu sein als der für die negative; ein Beispiel hierfür liefern die Zahlen für den Nernstkörper. Die in vorstehender Tabelle angegebenen Elemente sind nach dem Werte von $Q$ angeordnet. Man wird bemerken, daß sie außerdem sowohl nach dem Voltaeffekt als auch nach steigendem Atomvolumen geordnet sind. Es scheint daher, daß diejenigen Elemente am leichtesten unter dem Einfluß der Erwärmung ihre Korpuskeln abzugeben streben,

welche am stärksten elektropositiv sind, oder welche das größte Atomvolumen haben.

Es ist interessant zu bemerken, daß man eine Annäherung an den Wert von $Q$ erhalten kann, wenn man die auf das Korpuskel im Innern des Metalls wirkenden Kräfte betrachtet als eine Art summierter Wirkung der Anziehungskräfte der positiven und negativen Ionen in seiner Umgebung. Das Feld würde so nahezu das gleiche sein, als wenn die Korpuskeln von einem vollkommenen sphärischen Leiter von molekularen Dimensionen umgeben wären. Die erforderliche Arbeit $\Phi$ ist somit von derselben Ordnung wie die zur Bewegung eines Korpuskels aus dem Innern einer solchen Kugel erforderliche Energie, welche $\frac{1}{2}\varepsilon^2/\varrho$ beträgt, wo $\varepsilon$ die Ladung auf einem Ion und $\varrho$ der Radius eines Atoms ist. Nehmen wir

$$\varrho = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

an, so ergibt das

$$\Phi = 9 \times 10^{-12}.$$

Der für Platin experimentell gefundene Wert liegt eben unterhalb $10^{-11}$.

Die Werte von $Q$ (oder $\Phi$) geben keinen Aufschluß über die Richtigkeit der Korpuskulartheorie der metallischen Leitung oder über die darauf gegründeten Überlegungen. Ganz anders ist es mit der anderen Konstante $A_1$, die nach dieser Theorie, wie wir gesehen haben, gleich $N_2\sqrt{\frac{R}{2m\pi}}$ ist, wo $N_2$ die Konzentration der freien Korpuskeln im Innern des Metalles und $R$ die Gaskonstante für ein einzelnes Korpuskel von der Masse $m$ ist. Die Konstante $A_1$ wird durch die Gleichung

$$N = A_1\,\Theta^{1/2} e^{-Q/2\Theta}$$

gegeben, wo $N$ die Anzahl der in der Sekunde ausgestrahlten Korpuskeln ist. Sie ist mit der korrespondierenden Konstante $A$ durch die Formel verbunden, welche den Strom in Amp. angibt durch die Beziehung

$$A_1 = A \times 10^{19},$$

wobei die Ladung auf einem Korpuskel zu $3 \times 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten angenommen ist.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß die nach dieser Methode für $N_2$ gefundenen Werte, wenigstens auf den ersten Blick, wenig Hoffnung für die Theorie geben. Die Werte für Kohle und Natrium sind unverhältnismäßig groß, während das einzige Element, welches dem theoretischen Werte einigermaßen nahe kommt, Platin ist. Der höchste Wert von $N_2$ für dieses Metall ($4{,}8 \times 10^{21}$) liegt eben unter der Hälfte

desjenigen, der von Patterson durch Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes in einem Magnetfelde gefunden worden ist. Es muß indessen angeführt werden, daß die Theorie der Methode, welche Patterson angewandt hat, und welche ursprünglich von J. J. Thomson gegeben worden ist, von Drude ungünstig kritisiert worden ist, welcher nach optischen Methoden mehr als zehnfach größere Werte von $N_2$ findet.

Die hohen Werte von $N_2$, welche Kohle und Natrium liefern, versuchte der Verfasser als von einer Änderung von $Q$ mit der Temperatur herrührend zu erklären; eine reiflichere Überlegung erweckte indessen Bedenken darüber, ob dieser Begründung großes Gewicht beizulegen sei. $A$ ist nach einer sehr schnell veränderlichen Exponentialfunktion von $Q$ berechnet, so daß also ein kleiner Fehler in der Messung von $Q$ eine gewaltige Differenz im resultierenden Werte von $A$ verursacht. Im Falle der Kohle gaben drei getrennte Versuche erheblich auseinandergehende Werte von $Q$, so daß der Wert von $A$ wenig zuverlässig ist. Ebenfalls beim Natrium war alles, was man bei den Versuchen zu erreichen strebte, möglichste Genauigkeit in der relativen Bestimmung der Elektrizitätsabgabe bei verschiedenen Temperaturen; der absolute Wert des Stromes per Flächeneinheit konnte nur geschätzt werden und kann um einen großen Faktor falsch sein. Wehnelt hat gemeint, daß die Strömung in diesen Fällen von einer Glimmentladung begleitet wäre. Dies scheint indessen unter den Versuchsbedingungen nicht möglich gewesen zu sein, so daß man eine andere Erklärung für die Diskrepanz suchen muß. Es wäre außerordentlich wünschenswert, daß neue Versuche über diesen Gegenstand gemacht würden.

§ 6. Die Wirkung eines neutralen Gases. Bevor wir die Zahlen in der Tabelle II eingehender diskutieren, wollen wir einige der Ursachen betrachten, welche den typischen Fall der negativen Elektrizitätsabgabe aus heißem Metall bei niederem Druck modifizieren. In erster Linie wollen wir den Einfluß eines neutralen Gases auf die Strömung betrachten. Unter einem neutralen Gase verstehen wir ein solches, welches durch seine Anwesenheit die Elektrizitätsabgabe nicht vergrößert, wenn die Spannung an dem Drahte klein ist. Gegenüber dem Platin scheinen alle untersuchten Gase neutral zu sein mit Ausnahme des Wasserstoffs und, in geringem Grade, des Quecksilberdampfes.

Ist ein heißer Draht von einem neutralen Gase umgeben, so ist, wenn die Spannung an dem Drahte niedrig ist, die Strömung bei niedrigen Drucken unabhängig vom Druck und nimmt ein wenig ab,

wenn der Druck sehr groß wird. Bei höherer Spannung ist der Strom für niedere Drucke ebenfalls vom Druck unabhängig; bei einem bestimmten Druck beginnt er aber zu wachsen, steigt an bis zu einem Maximum und fällt endlich bei hohen Drucken wieder ab. Erscheinungen dieser Art sind in allen Einzelheiten von H. A. Wilson untersucht worden, welcher mit großer Genauigkeit nachwies, daß sie durch die Townsendsche Theorie der Ionisierung durch Stoß vollständig erklärt werden könnten, wenn man die Annahme machte, daß die Zahl der in der Sekunde aus der Oberfläche des Platins kommenden negativen Ionen vom Gasdruck unabhängig sei.

§ 7. Die Elektrizitätsabgabe von heißem Platin in Wasserstoff. Wilson fand, daß die Wirkung eine ganz andere wurde, wenn man das neutrale Gas durch Wasserstoff ersetzte. Die Strömung begann schon bei den niedrigsten Drucken zuzunehmen, wie die folgenden bei einer Temperatur von ungefähr 1350° C gewonnenen Zahlen zeigen:

Tabelle III.

| Wasserstoffdruck in mm *Hg* | Strom bei 120 Volt in Teilstrichen |
|---|---|
| 0,0006 | 10 |
| 0,0015 | 20 |
| 0,0033 | 40 |
| 0,0053 | 50 |
| 0,0080 | 75 |
| 0,014 | 110 |

Die von der Ionisierung durch Stoß herrührende Stromzunahme würde im Vergleich zu der beobachteten Zunahme selbst bei den höchsten angegebenen Drucken ganz zu vernachlässigen sein. Diese Wirkung des Wasserstoffs auf die Elektrizitätsabgabe ist keine geringe, sondern eine sehr große. Wilson zeigte, daß die Abgabe in Wasserstoff bei 0,014 mm Druck etwa 25000 mal so groß war, wie diejenige, welche in Luft von einem Drahte erreicht wird, der durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt worden ist.

Wurde der Wasserstoffdruck im Innern des Apparates durch Auspumpen des Gases plötzlich verringert, so fand Wilson, daß die Strömung nicht sofort, sondern erst allmählich auf ihren Endwert fiel. Ebenso brauchte die Strömung einige Zeit, um ihren Endwert zu erreichen, wenn der Druck plötzlich erhöht wurde. Diese und einige andere Ergebnisse über das Verhalten der Elektrizitätsabgabe in

Wasserstoff ließen sich, wie er fand, auf Grund der folgenden Hypothesen erklären:

1. Der Draht absorbiert ein Quantum Wasserstoff, welches vom Druck und von der Temperatur abhängt, und wenn diese Faktoren sich ändern, so ist eine beträchtliche Zeit erforderlich zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Gase im Innern des Drahtes und demjenigen außerhalb.

2. Die Elektrizitätsabgabe ist bei jeder Temperatur abhängig von der Menge Wasserstoff im Innern des Drahtes und nicht direkt vom Druck außerhalb.

Die hysteretischen Eigenschaften der Strömung bei konstantem Druck und variabler Temperatur ließen sich ebenfalls auf Grund dieser Hypothesen erklären.

Die Werte von $Q$, $A_1$ und $N_2$, welche die Wilsonschen Versuche für die Elektrizitätsabgabe von Platin in Wasserstoff bei verschiedenen Drucken liefern, sind in der Tabelle II angegeben und bieten erhebliches Interesse. Die Werte von $Q$ zeigen, daß die starke Strömung in Wasserstoff darauf beruht, daß das Gas die Eigenschaft besitzt, die Arbeit erheblich zu vermindern, welche erforderlich ist, um ein Korpuskel in Freiheit zu setzen. Wenn die Werte von $N_2$ eine Deutung zulassen, so scheinen sie darauf hinzuweisen, daß die Korpuskeln nicht im Gleichgewicht sind mit denen im Innern des Platins, daß aber zwischen den Korpuskeln und dem im Metall gelösten Wasserstoff Gleichgewicht besteht. Der niedrige Wert der zur Entbindung eines Korpuskels aus einem Wasserstoffatom erforderlichen Arbeit ist in Übereinstimmung mit dem elektropositiven Charakter und dem hohen Atomvolumen dieses Elements.

Der sehr große Einfluß kleiner Wasserstoffmengen auf die negative Elektrizitätsabgabe aus Platin ist sehr auffallend und läßt auf die Möglichkeit schließen, daß die Abweichungen zwischen den bisher gefundenen Resultaten und der Theorie der metallischen Leitung vielleicht auf bisher unentdeckten Wirkungen dieser Art beruhen.

Absorbierter Wasserstoff kann auf Natrium die gleiche Wirkung haben wie auf Platin; in diesem Falle würden die aus den Versuchen über Natrium berechneten Konstanten ganz falsch sein. Es erwies sich nämlich als ganz unmöglich, die Abgabe eines Gases, welches vermutlich Wasserstoff war, aus Natrium aufzuhalten.

§ 8. Die negative Elektrizitätsabgabe aus den alkalischen Erden. Die eigentümlichen Eigenschaften der alkalischen Erden sind mit Rücksicht auf unseren Gegenstand von großem Inter-

esse. Wehnelt entdeckte, daß der Kathodenfall in einer Entladungsröhre abnorm klein war, wenn die Kathode mit einer Schicht von Kalziumoxyd bedeckt war und glühend gemacht wurde. Er untersuchte diese Wirkung und fand, daß sie auf dem Umstand beruht, daß die Oxyde von Kalzium, Baryum und Strontium ein hohes Ausstrahlungsvermögen für negative Elektronen besitzen. Auch die Oxyde von Magnesium, Zink, Kadmium und einigen seltenen Erden besitzen in geringerem Grade diese Eigenschaft.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß die negative Elektrisierung durch die Oxyde der alkalischen Erden in allen wesentlichen Zügen derjenigen durch heißes Platin ähnlich war, und daß die Anzahl $N$ der von der Flächeneinheit der Oxydoberfläche in der Sekunde ausgesandten Ionen sich mit der Temperatur nach einer Formel von der Gestalt

$$N = A_1\, \Theta^{1/2}\, e^{-b/\Theta}$$

änderte. Die Konstanten $A_1$ und $b$ können aus den Versuchen berechnet werden, und, die Richtigkeit der Theorie vorausgesetzt, kann man so Werte für die Anzahl $N_2$ der Ionen im Kubikzentimeter im Innern der ausstrahlenden Oberfläche erhalten. Wehnelt hat Werte für $N_2$ angegeben, doch war der Verfasser nicht ganz imstande, seinen Ableitungen zu folgen, und hat sie deshalb nach den Zahlen in Ann. d. Phys. (4) **14**, 444, Tabelle IV, in der Phil. Trans. **201**, 516—517 beschriebenen Weise neu berechnet. Die so erhaltenen Werte für $Q$ ($= 2\,b$) und $N_2$ sind in Tabelle II angegeben. Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, daß, gerade wie bei dem Einfluß von Wasserstoff auf Platin, die durch diese Oxyde herbeigeführte Zunahme der Elektrizitätsabgabe nicht darauf beruht, daß dieselben eine größere Anzahl Ionen im Kubikzentimeter besitzen als dieses Metall, sondern darauf, daß zur Entbindung der Korpuskeln weniger Energie erfordert wird. Tatsächlich stimmen die Werte $5{,}0 \times 10^{21}$ und $3{,}1 \times 10^{21}$ für $N$ im Falle von Baryumoxyd bezw. Kalziumoxyd sehr gut mit dem von Wilson für reines Platin gefundenen Werte $4{,}8 \times 10^{21}$ überein. Dies führt zu der Vermutung, daß wir es hier mit einem wahren Gleichgewicht zwischen den Korpuskeln innerhalb und außerhalb des Metalles zu tun haben, und daß die Oxyde dabei nur eine sekundäre Rolle spielen.

Wehnelt machte interessante Anwendungen dieser Eigenschaften der alkalischen Erden, um weiche Kathoden- und Kanalstrahlen zu erzeugen, um die Entladungserscheinungen in Vakuumröhren zu untersuchen, und um nach einer sehr hübschen Methode die Größe $\frac{e}{m}$ für

Kathodenstrahlen zu messen. Diese Untersuchungen sind in der Arbeit in den Annalen der Physik ausführlich beschrieben.

Interessant ist ein Vergleich der Zahlen für die alkalischen Erden mit denen, welche eine chemisch einigermaßen ähnliche Substanz liefert, nämlich das Material des Nernstkörpers, den Owen untersucht hat. Hier sind die Werte $Q$ der zur Entbindung eines Korpuskels erforderlichen Energie denen für die alkalischen Erden sehr nahe, aber die Elektrizitätsabgaben sind viel kleiner, da der Wert von $N_2$ etwa tausendmal kleiner ist. Es wäre sehr interessant, zu sehen, welchen Wert die Konstante $N_2$ annehmen würde, wenn man die Nernstkörper-Substanz auf die Oberfläche eines heißen Platindrahtes brächte; Wehnelts Resultate scheinen darauf hinzudeuten, daß unter diesen Umständen der Wert für $N_2$ derselbe werden dürfte wie der für reines Platin.

§ 9. Die nicht korpuskulare negative Strömung. Diese ist für Platin von Owen untersucht worden. Seine Methode beruhte auf der Anwendung eines Magnetfeldes, wodurch die Korpuskeln gehindert wurden, die Meßelektrode zu erreichen; der verbleibende Strom muß dann von den schweren Partikeln getragen werden. Die Ströme mit ein- und ausgeschalteten Magneten geben dann die den schweren Partikeln zukommende bezw. die totale Elektrizitätsabgabe an. Die Differenz stellt denjenigen Anteil der Strömung dar, welcher von den Korpuskeln getragen wird.

Bei Platin wird immer der größere Teil des Stromes von Korpuskeln getragen. Der Anteil der schweren Partikeln ist bei neuen Drähten größer, scheint aber ziemlich unabhängig von der Temperatur und somit auch von der Größe des Stromes zu sein. Er kann in einzelnen Fällen sich bis auf 20 Proz. belaufen, war aber bei häufiger erhitzten Drähten etwa 5 Proz. bei 1300° C. Bei sehr niedrigen Temperaturen scheint die negative Strömung ausschließlich von den Korpuskeln getragen zu werden, während dies für die Strömung aus dem Nernstkörper bei allen Temperaturen gilt.

Owen führt den Zerfall des Metalles zurück auf das Entweichen okkludierter Gase, welche wahrscheinlich in der Hauptsache aus Wasserstoff bestehen, und erklärt die Proportionalität zwischen der Zahl der leichten und schweren Partikeln durch die Annahme, daß die Entladung hauptsächlich auf der Ionisierung des Wasserstoffs im Drahte beruhe, in Übereinstimmung mit den Wilsonschen Versuchen.

§ 10. Schlußbetrachtung. Eine allgemeine Übersicht der gegenwärtig bekannten Tatsachen über die Emission von Korpuskeln

aus heißen Körpern zeigt, daß diejenigen theoretischen Folgerungen, welche sich auf thermodynamische Überlegungen gründen, durch experimentelle Ergebnisse vollständig bestätigt werden. Wenn man indessen diese Überlegung einen Schritt weiter führt und den Versuch macht, diesen Gegenstand mit der Elektronentheorie der metallischen Leitung in Verbindung zu bringen, so scheint ein ausgesprochener Widerstreit zwischen theoretischer Voraussage und experimentellem Ergebnis zu bestehen.

Nichtsdestoweniger läßt die Natur der Erscheinungen keinerlei Zweifel darüber, daß die beiden Tatsachengruppen innig verbunden sein müssen. Die Wirkung von Wasserstoff auf die negative Elektrizitätsabgabe aus heißem Platin zeigt, daß die Erscheinungen in der Natur sehr verwickelt sind, und es ist wohl möglich, daß man es in den meisten untersuchten Fällen niemals mit etwas zu tun gehabt hat, was einem stetigen Zustande, wie ihn die theoretische Ableitung fordert, entspricht.

Cambridge, Trinity College.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 12. Oktober 1904.)

# Literatur der Elektronik.

## I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

### 1. Allgemeines über Ionen.

**P. de Heen,** Une interprétation du mécanisme de l'ion. Bull. Belg. 1904, 257—264.

**A. Berthier,** La théorie des ions et la théorie des électrons. La transmutation des corps. Génie civil **44**, 343—345, 362—364, 1904.

**H. A. Wilson,** Die experimentelle Bestimmung der Ladung der Gasionen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 20—24, 1904.

### 2. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

**P. Cardani,** Sulla dispersione elettrica prodotta dai raggi del Röntgen. N. Cim. **7**, 241—259, 1904.

**R. K. Mc Clung,** The relative amount of ionization produced in gases by Röntgen rays of different types. Phil. Mag. **8**, 357—373, 1904.

**R. K. Mc Clung,** Der Einfluß der Temperatur auf die Ionisierung, welche in Gasen durch die Wirkung der Röntgenstrahlen hervorgebracht wird. Phys. Zeitschr. **5**, 368—374, 1904.

**S. Guggenheimer,** Über die Ionisation bei der Ozonbildung. Phys. Zeitschr. **5**, 397—399, 1904.

**C. Böhm-Wendt,** Über die Ionisation verschiedener Gase und Dämpfe durch Poloniumstrahlen. Phys. Zeitschr. **5**, 509—511, 1904.

**A. Wood,** The effect of screening on ionisation in closed vessels. Proc. Cambr. Soc. **12**, 477—480, 1904.

**G. C. Schmidt,** Über die Emanation des Phosphors. Phys. Zeitschr. **5**, 445 bis 447, 1904.

**J. J. Borgmann,** Elektrisierung eines isolierten metallischen Leiters durch einen ihn umgebenden Metallzylinder, der geerdet und von dem zu untersuchenden Leiter durch Luft getrennt ist. Phys. Zeitschr. **5**, 542 546, 1904.

**G. Owen,** On the discharge of electricity from a Nernst filament. Phil. Mag. **8**, 230—258, 1904.

**G. Owen,** Magnetic deflexion of the negative current of electricity from a hot platinum wire at low pressures. Proc. Cambr. Soc. **12**, 493—509, 1904.

**O. W. Richardson,** The effect of a luminous discharge on the ionization produced by hot platinum in gases at low pressures. Phil. Mag. **8,** 400 bis 410, 1904.
**W. Hallwachs,** Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie. Phys. Zeitschr. **5,** 489—499, 1904.
**A. Wehnelt,** Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen. Ann. d. Phys. **14,** 425—468, 1904.
**E. Rasch,** Gasentladungen und Lichtbögen mit glühenden Leitern zweiter Klasse als Strombasis. Phys. Zeitschr. **5,** 375—379, 1904.
**D. Pacini,** Sulla elettrizzazione per gorgoglio e la resistenza elettrica della soluzione. Rend. Linc. **13,** 617—619, 1904.
**U. Piva,** Influenza della pressione del soffio nella elettrizzazione per gorgoglio d'aria nell' acqua pura ed in alcune soluzioni acide e saline. Rend. Linc. **13,** 19—25, 1904.
**E. Bloch,** Sur les gaz récemment preparés. C. R. **138,** 1599—1600, 1904.
**W. Gaede,** Polarisation des Voltaeffektes. Ann. d. Phys. **14,** 641—676, 1904.

### 3. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

**E. Riecke,** Neuere Anschauungen der Elektrizitätslehre mit besonderer Beziehung auf Probleme der Luftelektrizität. Arch. d. Math. u. Phys. **8,** 29—35, 1904.
**A. Wood,** The effect of screening on ionisation in closed vessels. Nat. **70,** 142, 1904; Proc. Cambr. Soc. **12,** 477—480, 1904.
**G. Owen,** Magnetic deflexion of the negative current of electricity from a hot platinum wire at low pressures. Proc. Cambr. Soc. **12,** 493—509, 1904.
**Ch. Nordmann,** Méthode pour l'enregistrement continu de l'état d'ionisation des gaz. Ionographe. C. R. **138,** 1418—1420, 1904.
**Ch. Nordmann,** Enregistrement continu de l'ionisation gazeuse et de la radioactivité par les méthodes de déperdition. C. R. **138,** 1596—1599, 1904.
**E. Bloch,** Sur la mesure de la mobilité des ions dans les gaz par une méthode de zéro. C. R. **138,** 1492—1494, 1904.
**E. v. Schweidler,** Zur Theorie des photoelektrischen Stromes. Wien. Anz. 1904, 253.
**F. L. Tufts,** Ursprung und Strömung der Ionen in Flammen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1,** 39—48, 1904.

### 4. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

**E. Warburg,** Bemerkung über die Spitzenentladung. Verh. d. D. Phys. Ges. **6,** 209—210, 1904.
**K. v. Wesendonk,** Über Spitzenwirkung im homogenen elektrostatischen Felde. Phys. Zeitschr. **5,** 399—403, 1904.
**S. A. Edmonds,** Quasi radioactivity produced by the point discharge. Proc. Cambr. Soc. **12,** 469—473, 1904.

**H. Axmann,** Dauernde elektrische Hauchfiguren. Phys. Zeitschr. **5,** 555, 1904.

**M. Töpler,** Zur Kenntnis der negativen Streifenentladung. Ann. d. Phys. **14,** 962—972, 1904.

**M. Töpler,** Objektive Sichtbarmachung von Funkenschallwellen nach der Schlierenmethode mit Hilfe von Gleitfunken. Ann. d. Phys. **14,** 838 bis 842, 1904.

**E. Riecke** u. **J. Stark,** Wanderung von Metallionen im Glimmstrom in freier Luft; Demonstrationsversuche. Phys. Zeitschr. **5,** 537—538, 1904.

**Cl. Skinner,** The relation of electrode fall in gases to the contact potential series. Phil. Mag. **8,** 387—400, 1904.

**A. Wehnelt,** Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen. Ann. d. Phys. **14,** 425—468, 1904.

**P. G. Nutting,** Some new rectifying effects in conducting gases. Phys. Rev. **19,** 1—7, 1904.

**G. Séguy,** Relation entre la pression du gaz dans un tube à vide et la longueur d'étincelle. C. R. **139,** 128, 1904.

**E. Rasch,** Gasentladungen und Lichtbögen mit glühenden Leitern zweiter Klasse als Strombasis. Phys. Zeitschr. **5,** 375—379, 1904.

**J. Koch,** Den elektriska gnistan. En undersökning of de fysikaliska villkoren för dess slocknande. Akademisk Afhandlung, Upsala 1904.

**H. Pellat,** Du rôle des corpuscules dans la formation de la colonne anodique. Loi générale de la magnétofriction. Journ. de Phys. **3,** 434—443, 1904.

**L. Holborn** and **L. W. Austin,** Cathode disintegration in the discharge through gases at low pressures. Phil. Mag. **8,** 146—157, 1904.

**J. Stark,** Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra. Ann. d. Phys. **14,** 506—538, 1904.

**W. B. v. Czudnochowski,** Das elektrische Bogenlicht. Seine Entwicklung und seine physikalischen Grundlagen. 1. Lief. 98 S. Hirzel, Leipzig 1904.

**E. Martiny,** Wirkung magnetischer Querkräfte auf einen Gleichstromlichtbogen mit geradliniger Strombahn. Diss. Rostock 1904. Verh. d. D. Phys. Ges. **6,** 199—208, 1904.

**S. Maisel,** Untersuchungen über den musikalischen Lichtbogen. Phys. Zeitschr. **5,** 550—554, 1904.

**W. S. Weedon,** A contribution to the study of the electric arc. Trans. Am. Electrochem. Soc. **5,** 171—189, 1904.

**C. D. Child,** The electric arc. Phys. Rev. **19,** 117—137, 1904.

**A. P. Wills,** The conduction of electricity in mercury vapor. Phys. Rev. **19,** 65—88, 1904.

**L. Cassuto,** L'arco elettrico fra mercurio e carbone. N. Cim. **7,** 437—441, 1904.

**J. Stark** u. **L. Cassuto,** L'arco elettrico fra elettrodi raffreddati. N. Cim. **7,** 425—437, 1904.

**W. Mitkewitch,** Sur la force électromotrice antagoniste de l'arc électrique. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36,** 13—21, 1904.

**E. Bouty,** Cohésion diélectrique de la vapeur saturée de mercure et de ses mélanges. C. R. **138,** 1691—1692, 1904.

E. **Bouty,** Cohésion diélectrique des mélanges. Journ. de Phys. **3,** 489 bis 511, 593—606, 1904.

J. **Lemoine** u. L. **Chapeau,** Différents régimes de l'étincelle fractionnée par soufflage. Journ. de Phys. **3,** 621—624, 1904.

B. **Davis,** The electrical conductivity and absorption of energy in the electrodeless discharge. Ann. New York Ac. **15,** 198—199, 1904.

A. **Steiner,** Einiges über den elektrodenlosen Ringstrom. Wien. Ber. **113,** 403—406, 1904.

K. **Przibram,** Über das Leuchten verdünnter Gase im Teslafeld. Wien. Ber. **113,** 439—468, 1904.

K. **Przibram,** Über die Funkenentladung in Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **5,** 574—575, 1904.

J. **Semenov,** Recherches expérimentales sur l'étincelle électrique. Ann. chim. phys. **2,** 345—432, 1904.

W. **Voege,** Über den Zusammenhang von Schlagweite und Spannung. Ann. d. Phys. **14,** 556—568, 1904.

E. **Villari,** Di alcune esperienze sull' abrasione degli elettrodi, prodotta dalle scintille elettriche. Mem. Bologna 1904.

### 5. Elektrische Strahlen.

J. **Stark,** Das Wesen der Kathoden- und Röntgenstrahlen. Abh. a. d. Geb. d. Elektrother. u. Rad. Heft 1, 29 S. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1904.

W. **Seitz,** Die experimentelle Bestimmung der spez. Ladung des Elektrons. Jahrb. d. Rad. u. El. **1,** 161—170, 1904.

E. **Bose,** Zur Chemie der Kathodenstrahlen. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 588—593, 1904.

E. **Bose,** Über die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **5,** 329—331, 1904.

P. **Villard,** Sur les rayons cathodiques. C. R. **138,** 1408—1411, 1904.

P. **Villard,** Sur les rayons cathodiques. Réponse à la Note de M. Pellat. C. R. **139,** 42—44, 1904.

H. **Pellat,** Remarque au sujet d'une Note de M. P. Villard sur les rayons magnéto-cathodiques. C. R. **138,** 1593—1594, 1904.

H. **Pellat,** Sur les rayons cathodiques et la magnétofriction. Réponse à la Note de M. Villard. C. R. **139,** 124—126, 1904.

Ch. **Fortin,** Sur la deviation électrostatique des rayons magnétocathodiques. C. R. **138,** 1594—1596, 1904.

### 6. Molekulare Kräfte an Gasionen (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation).

G. W. **Walker,** On the rate of recombination of ions in gases. Phil. Mag. **8,** 206—211, 1904.

R. K. **Mc Clung,** Reply to Mr. G. W. Walkers paper on the „rate of recombination of ions in gases." Phil. Mag. **8,** 211—215, 1904.

**H. Gerdien,** Die Kondensation des Wasserdampfes an Ionen und ihre Bedeutung für die Physik der Atmosphäre. Jahrb. d. Rad. u. El. **1,** 24 bis 39, 1904.

**H. Rebenstorff,** Ein einfacher Apparat zur Untersuchung der Nebelbildung und über Anordnung der Nebelkerne bei der elektrischen Spitzenentladung. Phys. Zeitschr. **5,** 571—574, 1904.

## 7. Die Ionen in Metallen.

**L. Amaduzzi,** Il Selenio. 141 p. Bologna, Zanichelli, 1904.

**E. Lohr,** Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriums mit der Wienschen Induktionswage. Wien. Anz. 1904, 198—199.

**A. Bernini,** Über den Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Kaliums. Phys. Zeitschr. **5,** 406—410, 1904.

**A. Hirschi,** Über Widerstandsänderung des Quecksilbers beim Durchgang eines konstanten elektrischen Stromes. 34 S. Diss. Zürich 1904.

**E. G. Bausenwein,** Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur. Wien. Ber. **113,** 663—678, 1904.

**M. La Rosa,** Il fenomeno Peltier al punto neutro di una coppia termoelettrica. Rend. Linc. **13,** 167—173, 1904.

**G. de Metz,** L'inversion thermoélectrique et le point neutre. C. R. **139,** 447—450, 1904.

**H. Zahn,** Über die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in verschiedenen Metallen. Ann. d. Phys. **14,** 886—935, 1904.

**C. Carpini,** Sulla variazione di resistenza del bismuto in un campo magnetico debole. Rend. Linc. **13,** 159—166, 1904.

**Sh. Bidwell,** On the changes of thermoelectric power produced by magnetization and their relation to magnetic strains. Proc. Roy. Soc. **73,** 413 bis 434, 1904.

**P. de Heen,** La théorie électromagnétique du calorique et le phénomène de Hall. Bull. Belg. 1904, 755—762.

## 8. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

**M. Roloff** u. **P. Berkitz,** Leitfaden für das elektrotechnische und elektrochemische Seminar. 296 S. Enke, Stuttgart 1904.

**R. A. Lehfeldt,** Electro-Chemistry. Part I. General theory, including chapter on relation of chemical constitution to conductivity by P. S. Moore. 276 p. Longmans, London 1904.

**C. J. Reed,** Molecular conductivity. Trans. Amer. Electroch. Soc. **5,** 103 bis 118, 1904.

**B. Schapire,** Beitrag zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasseräthylalkoholgemischen. Diss. Berlin 1904.

**F. Streintz,** Fehlerquellen bei Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Bleisuperoxyd. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 414—415, 1904.

**J. Walker,** Theorie der amophoteren Elektrolyte. Zeitschr. phys. Chem. **49,** 82—94, 1904.

**F. Kohlrausch** u. **E. Grüneisen,** Das Leitvermögen wässeriger Lösungen von Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen. Berl. Ber. 1904, 1215—1222.

**F. Kohlrausch** u. **F. Mylius,** Über wässerige Lösungen des Magnesiumoxalates. Berl. Ber. 1904, 1223—1227.

**D. Mc Intosh** and **B. D. Steele,** On the liquefied hydrides of phosphorus, sulphur and the halogens as conducting solvents. I. Proc. Roy. Soc. **73,** 450—453. 1904.

**E. H. Archibald** and **D. Mc Intosh,** On the liquefied hydrides of phosphorus, sulphur and the halogens as conducting solvents. II. Proc. Roy. Soc. **73,** 454—455, 1904.

**F. Kohlrausch,** Untersuchungen über innere Wärmeleitung und elektrisches Leitvermögen von Flüssigkeiten. Diss. Rostock 1904.

**L. A. Parsons,** The energy of ions. Trans. Am. Elektroch. Soc. **5,** 131 bis 146, 1904.

**E. v. Schweidler,** Über die spez. Geschwindigkeit der Ionen in schlechtleitenden Flüssigkeiten. Wien. Anz. 1904, 198.

**E. C. Franklin** u. **H. P. Cady,** Über die Ionengeschwindigkeiten in flüssigem Ammoniak. Journ. Am. Chem. Soc. **26,** 499—530, 1904.

**O. F. Tower,** The transport-number of sulphuric acid. Am. Chem. Soc., June 1904.

**R. Lorenz** u. **F. Fausti,** Notiz über die Bestimmung einer Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 630—633, 1904.

**F. M. Perkin,** A new form of diaphragm for electrolytic cells. Electro-Chemist and Metall; **4,** 2—4, 1904.

**A. Reuterdahl,** Elektrolyse nach der Energon-Hypothese. Elektroch. Zeitschr. **11,** 120—125, 1904.

**K. E. Guthe,** A study of the silver voltameter. Phys. Rev. **18,** 445—447, 1904; **19,** 138—153, 1904.

**G. van Dijk** u. **J. Kunst,** Eine Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers. Ann. d. Phys. **14,** 569—577, 1904.

## 9. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

**H. Daneel,** Eine einfache Normalelektrode. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 685 bis 686, 1904.

**H. S. Carhart** and **G. A. Hulett,** Preparation of materials for standard cells and their construction. Am. Electroch. Soc. **5,** 59—72, 1904.

**F. A. Wolff,** The standard cell. Phys. Rev. **18,** 454—456, 1904; Trans. Am. Electroch. Soc. **5,** 49—58, 1904.

**N. P. M. Wilsmore,** Über Normalemente. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 685, 1904.

**K. R. Johnson,** Zur Nernst-Planckschen Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen. Ann. d. Phys. **14,** 995—1003, 1904.

**J. F. Meyer,** The thermoelectromotive force of nickel nitrate in organic solvents. Phys. Rev. **19,** 156—165, 1904.

**E. Rothé,** Sur la polarisation des électrodes. Journ. de phys. **3**, 661—695, 1904.

**Th. Andrews,** Electromotive force between two phases of the same metal. Nat. **70**, 125, 1904.

**W. R. Mott,** Single potentials of the halogen elements. Trans. Am. Electroch. Soc. **5**, 73—88, 1904.

**D. Tommasi,** The transformation of the thermochemical energy into voltaic energy or electromotive force. Chem. News **90**, 41—42, 1904.

**D. Tommasi,** Bemerkungen über galvanische Elemente, die elektrische Energie unmittelbar aus Kohle erzeugen. Zentralbl. f. Akk. **5**, 193 bis 194, 1904.

**W. Jaeger,** Die Polarisation galvanischer Elemente bei Gegenwart von festem Salz. Ann. d. Phys. **14**, 726—741, 1904.

**R. Abegg,** Elektrodenvorgänge und Potentialbildung bei minimalen Ionenkonzentrationen. Bemerkungen zum Thema von Haber und Bodländer. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 607—609, 1904.

**E. Bose,** Bemerkung zur Abhandlung der Herren Luther und Brislee: Zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 227—228, 1904.

**H. Euler,** Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs. Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 93—96, 1904.

**F. Haber** u. **L. Bruner,** Das Kohlenelement, eine Knallgaskette. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 714—721, 1904.

**P. Bary,** Théorie des accumulateurs au plomb. Eclair. él. **40**, 361—366, 1904.

**Ch. Liagre,** Les électrodes auxiliaires dans les accumulateurs au plomb. Éclair. él. **40**, 406—413, 1904.

**M. U. Schoop,** Ein Beitrag zur Theorie des alkalischen Akkumulators mit unveränderlichem Elektrolyt. Zentralbl. f. Akk. **5**, 169—171, 181 bis 184, 1904.

**W. Gaede,** Polarisation des Voltaeffektes. Ann. d. Phys. **14**, 641—676, 1904.

**J. Billitzer,** Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. Wien. Ber. **112**, 1734—1754, 1904; **113**, 637—661, 1904.

**J. Billitzer,** Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. I. Versuche mit Tropfelektroden. Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 513—541, 1904.

**J. Billitzer,** Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. II. Die doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens. Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 542—548, 1904.

**P. G. Gundry,** Über erzwungene Schwingungen eines polarisierbaren Quecksilbertropfens. Ann. d. Phys. **14**, 590—601, 1904.

**A. Cotton** et **H. Mouton,** Étude directe du transport dans le courant de particules ultramicroscopiques. C. R. **138**, 1584—1586, 1904.

**A. Cotton** et **H. Mouton,** Transport dans le courant des particules ultramicroscopiques. C. R. **138**, 1692—1694, 1904.

# II. Optik der Elektronen.

## 10. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

**W. Wien,** Erwiderung auf die Kritik des Herrn Abraham. Ann. d. Phys. **14**, 635—637, 1904.

**W. Wien,** Zur Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **5**, 394—395, 1904.

**W. Wien,** Über die Differentialgleichungen der Elektrodynamik des Herrn E. Cohn. Ann. d. Phys. **14**, 632—634, 1904.

**M. Abraham,** Kritik der Erwiderung des Herrn W. Wien. Ann. d. Phys. **14**, 1039—1040, 1904.

**M. Abraham,** Die Grundhypothesen der Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **5**, 576—579, 1904.

**F. Hasenöhrl,** Über die Veränderung der Dimensionen der Materie infolge ihrer Bewegung durch den Äther. Wien. Ber. **113**, 469—490, 1904.

**J. Larmor,** On the ascertained absence of effects of motion through the aether in relation to the constitution of matter on the Fitz Gerald-Lorentz hypothesis. Chem. News **89**, 284—285, 1904.

**F. Biske,** Die Erdbewegung und der Äther. Ann. d. Phys. **14**, 1004 bis 1007, 1904.

**H. A. Lorentz,** Weiterbildung der Maxwellschen Theorie. Elektronentheorie. Enzyklop. d. math. Wiss. **5**, 145—280, 1904.

**H. Nagaoka,** A dynamical system illustrating the spectrum lines. Nat. **70**, 124—125, 1904.

**G. A. Schott,** On a dynamical system illustrating spectrum lines. Nat. **70**, 176, 1904.

**P. Drude,** Optische Eigenschaften und Elektronentheorie. Ann. d. Phys. **14**, 677—725, 936—961, 1904.

## 11. Dielektrizität und Magnetismus.

**G. Picciati,** Sull' influenza dei dielettrici solidi sul campo magnetico generato dalla convezione elettrica. N. Cim. **7**, 267—280, 1904.

**M. Petrowa,** Dielectric constants of some liquids. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 93—99, 1904.

**R. F. Earhart,** The absorption of energy in condensers. Phys. Rev. **19**, 8—17, 1904.

**E. F. Huth,** Über Entmagnetisierung durch schnelle elektrische Schwingungen und ihre Verwendung zur Messung elektromagnetischer Strahlung. Diss. Rostock 1904.

**B. Weinberg,** De la non-influence du milieu sur les actions pondéromotrices entre des aimants et des courants et sur l'induction des courants par les aimants. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 105, 1904.

**J. Busch,** Permanente Magnete. Elektrot. Zeitschr. **25**, 521, 1904.

**A. Bernini,** Sulla magetizzazione di alcuni metalli alcalini. N. Cim. **7**, 441—447, 1904.

**St. Meyer,** Magnetisierungszahlen einiger organischer Verbindungen und Bemerkungen über die Unabhängigkeit der Magnetisierungszahlen schwach magnetischer Flüssigkeiten von Feldstärke und Dissoziation. Wien. Anz. 1904, 254.

**D. Mazzotto,** Stagionatura magnetica del ferro a temperature superiori alla ordinaria. N. Cim. **7**, 393—421, 1904.

**H. E. J. G. du Bois,** Hysteretische Orientierungserscheinungen. Versl. K. Ak. van Wet. **12**, 753—757, 1904.

**J. Russell,** On the magnetic condition of nickel demagnetised by decreasing reversals. Roy. Soc. Edinburgh, July 18, 1904.

**R. Jouaust,** Les phénomènes de viscosité magnétique dans les aciers doux industrielles, et leur influence sur les méthodes de mesure. C. R. **139**, 272-274, 1904.

**E. Ph. Harrison,** On the variation with temperature of the magnetic permeability of nickel and iron. Phil. Mag. **8**, 179—205, 1904.

**S. C. Laws,** The magnetic susceptibility of alloys of bismuth and tin. Phil. Mag. **8**, 49—57, 1904.

**Ch. Maurain,** Etude et comparaison des procédés de réduction de l'hystérésis magnétique. Journ. de Phys. **3**, 417—434, 1904.

**Sh. Bidwell,** On the magnetic changes of length in annealed rods of cobalt and nickel. Proc. Roy. Soc. **74**, 60—63, 1904.

**M. Cantone,** Influenza della trazione sui fenomeni magneto-elastici relativi alla torsione. Rend. Lomb. **37**, 474—486, 1904.

**R. Gans,** Zur Heydweillerschen Kritik meiner Formeln betreffend „Magnetostriktion ferromagnetischer Körper." Ann. d. Phys. **14**, 638—640, 1904.

**F. Koláček,** Die ponderomotorischen Kräfte, welchen ein homogenes Dielektrikum in einem elektromagnetischen Felde unterworfen ist. (Antwort an Herrn R. Gans.) Phys. Zeitschr. **5**, 455—456, 1904.

**K. Honda** u. **S. Shimizu,** Über die Existenz des Villarischen kritischen Punktes beim Nickel. Ann. d. Phys. **14**, 791—800, 1904.

**H. Nagaoka** et **K. Honda,** Sur l'aimantation et la magnétostriction des aciers au nickel. Journ. Phys. **3**, 613—620, 1904.

**Ch. E. Guillaume,** Remarques sur le mémoire d. MM. Nagaoka et Honda. Journ. de phys. **3**, 621, 1904.

**M. Cantone,** I fenomeni magneto-elastici relativi alla torsione considerati in rapporto alle deformazioni ed alle force deformatrici. Rend. Lomb. **37**, 535—553, 1904.

**M. Cantone,** Ricerche intorno alle legge che regola i fenomeni magnetoelastici. Rend. Lomb. **37**, 567—579, 1904.

**P. G. Grimaldi** e **G. Accolla,** Influenza dell' onde elettriche e del magnetismo sull, isteresi elastica del ferro. N. Cim. **7**, 204-208, 1904.

**E. Take,** Magnetische Untersuchungen. II. Historisches und Theoretisches über Umwandlungspunkte. Diss. Marburg 1904.

**L. Austin,** Beobachtungen über die magnetische Längenänderung der Heuslerschen Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 211—216, 1904.

## 12. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

**F. Hasenöhrl,** Zur Theorie der Strahlung bewegter Körper. Wien. Anz. 1904, 226—227.

**F. Hasenöhrl,** Über die Reziprozität des Strahlenganges in bewegten Körpern. Thermodynamische Ableitung der Fresnelschen Fortführungskoeffizienten. Wien. Ber. **113**, 493—500, 1904.

**H. Beckmann,** Abhängigkeit der Strahlungsintensität des „schwarzen Körpers" von der Temperatur, untersucht für einen bestimmten Strahlenkomplex. Diss. Hannover 1904.

**K. Ångström,** Die Strahlung der Hefnerlampe. Phys. Zeitschr. **5**, 456 bis 457, 1904.

**C. Léonard,** Sur la mesure du flux lumineux des lampes à incandescence. Éclair. él. **40**, 128—133, 1904.

**J. Scheiner,** Die Kirchhoff'sche Funktion. Himmel und Erde **16**, 385 bis 397, 1904.

**C. K. Edmunds,** The reflecting power of selenium as determined by a spectrophotometer. Phys. Rev. **18**, 385—402, 1904.

**J. C. M. Garnett,** Colours in metal glasses and in metallic films. Proc. Roy. Soc. **73**, 443—445, 1904.

**W. J. Müller** u. **J. Koenigsberger,** Über das Reflexionsvermögen von passivem Eisen. Phys. Zeitschr. **5**, 413—414, 1904.

**E. Hagen** et **H. Rubens,** Sur le pouvoir émissif et la conductibilité des alliages. Ann. chim. phys. **2**, 441—449, 1904.

**A. Kalähne,** Über das Woodsche Lichtfilter für ultraviolette Strahlen. Phys. Zeitschr. **5**, 415—416, 1904.

**E. Ch. C. Baly** and **C. H. Desch,** The ultraviolet absorption spectra of certain enolketotautomerides. Part I. Acetylacetone and ethyl acetoacetate. Proc. Chem. Soc. Juni (5), 1904.

**R. Magini,** Influence de la configuration et des liaisons moléculaires sur les spectres ultraviolets d'absorption. Journ. chim. phys. **2**, 403 bis 437, 1904.

**W. N. Hartley,** The absorption of *p*-nitrosodimethylaniline. Chem. News **90**, 20, 1904.

**C. Chéneveau,** Sur l'indice de réfraction des solutions. C. R. **138**, 1483 bis 1486, 1904; **139**, 361—363, 1904.

**C. Chéneveau,** Sur les pouvoirs réfringents des corps dissous. Lois approchées. C. R. **138**, 1578—1581, 1904.

**H. Bordier,** Variation de l'indice de réfraction d'un électrolyte soumis à l'action du courant. C. R. **139**, 191—193, 1904.

**G. Quincke,** Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen. Ann. d. Phys. **14**, 849—885, 1904.

**F. Kämpf,** Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Doppelbrechung von Metallspiegeln durch Zug. Leipziger Akad. **56**, 123—125, 1904.

**O. Wiener,** Lamellare Doppelbrechung. Phys. Zeitschr. **5**, 332—338, 1904.

**J. Reiff,** Die Herstellung doppelt brechender Körper aus isotropen Bestandteilen. Der Mechaniker **12**, 137—138, 1904.

**S. Zaremba,** Note sur la réfraction accidentelle de la lumière dans les liquides. Journ. de phys. **3**, 606—611, 1904.

**Th. St. Patterson,** The comparison of the rotation values of methyl, ethyl and *n*-propyl tartrates at different temperatures. Journ. chem. soc. **85**, 765—776, 1904.

**Th. St. Patterson,** The influence of solvents on the rotation of optically active compounds. Journ. Chem. Soc. **85**, 1116—1152, 1153—1158, 1904.

**L. H. Siertsema,** Investigation of a source of errors in measurements of magnetic rotations of the plane polarization in absorbing solutions. Transl. from Versl. Amsterdam 1904, 223—247.

**F. Ehrenhaft,** Zur optischen Resonanz. Phys. Zeitschr. **5**, 387—390, 1904.

**F. Pockels,** Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn F. Ehrenhaft „Zur optischen Resonanz." Phys. Zeitschr. **5**, 460—461, 1904.

**R. E. Liesegang,** Über die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen. Ann. d. Phys. **14**, 630—631, 1904.

### 18. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

**E. L. Nichols** and **E. Merritt,** The effect of light upon the absorption and the electrical conductivity of fluorescent solutions. Phys. Rev. **18**, 447 bis 449, 1904.

**E. L. Nichols** and **E. Merritt,** Studies in luminescence II. Phys. Rev. **18**, 403—418, 1904.

**E. L. Nichols** and **E. Merritt,** Studies in luminescence. Phys. Rev. **19**, 18—36, 1904.

**H. Kauffmann** u. **A. Beißwenger,** Über Fluoreszenz. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. Chem. Ber. **37**, 2612—2617, 1904.

**J. Th. Hewitt,** Fluorescence as related to the constitution of organic substances. Rep. Brit. Ass. Southport 1903, 628—630, 1904.

**J. Blaas** u. **P. Czermak,** Über auffallende, durch die photographische Platte erkennbare Erscheinungen. Phys. Zeitschr. **5**, 363—368, 1904.

**J. J. T. Chabot,** Eine neue Radiation oder eine neue Emanation. II. Phys. Zeitschr. **5**, 517, 1904.

**A. Kufferath** u. **W. Merckens,** Neue Strahlen in Harzen? Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1095—1097, 1904.

**E. P. Perman,** The spontaneous scintillations of hexagonal blende. Nat. **70**, 424, 1904.

**R. Blondlot,** De l'action que les rayons *N* exercent sur l'intensité de la lumière émise par une petite étincelle électrique et par quelques autres sources lumineuses faibles. C. R. **138**, 1394—1395, 1904.

**R. Blondlot,** Sur la propriété que possèdent un grand nombre de corps de projeter spontanément continuellement une émission pesante. C. R. **138**, 1473—1476, 1904.

**R. Blondlot,** Action des forces magnétiques et électriques sur l'émission pesante; entrainement de cette émission par l'air en mouvement. C. R. **138**, 1676—1679, 1904.

**R. Blondlot,** Perfectionnements apportés au procédé photographique pour enregistrer l'action des rayons *N* sur une petite étincelle électrique. C. R. **138**, 1676, 1904.

**R. Blondlot,** Sur les propriétés de differentes substances relativement à l'émission pesante. C. R. **139**, 22—23, 1904.

**R. Blondlot,** Sur une méthode nouvelle pour observer les rayons *N* et les agents analogues. C. R. **139**, 114—115, 1904.

**J. Becquerel,** Contributions à l'étude des rayons *N* et $N_1$. C. R. **138**, 1486—1489, 1904.

**J. Becquerel,** Sur l'émission simultanée des rayons *N* et $N_1$. C. R. **138**, 1332—1335, 1904.

**J. Becquerel,** Action du champ magnétique sur les rayons *N* et $N_1$. C. R. **138**, 1586—1589, 1904.

**J. Becquerel,** Effets comparés des rayons $\beta$ et des rayons *N*, ainsi que des rayons $\alpha$ des rayons $N_1$ sur une surface phosphorescente. C. R. **139**, 40—42, 1904.

**J. Becquerel,** Sur la nature des rayons *N* et $N_1$ et sur la radioactivité des corps qui émettent ces radiations. C. R. **139**, 264—267, 1904.

**J. Becquerel,** Sur la réfraction des rayons *N* et $N_1$. C. R. **139**, 267 bis 270, 1904.

**E. Bichat,** Sur l'émission suivant la normale de rayons *N* et de rayons $N_1$. C. R. **138**, 1395—1396, 1904.

**E. Bichat,** Sur l'émission des rayons *N* et $N_1$ par les corps cristallisés. C. R. **138**, 1396—1397, 1904.

**E. Bichat,** Sur un phénomène analogue à la phosphorescence produit par les rayons *N*. C. R. **138**, 1316—1318, 1904.

**J. Meyer,** Action des sources des rayons *N* sur l'eau pure. C. R. **138**, 1491—1492, 1904.

**J. Meyer,** Action des anesthésiques sur les sources de rayons *N*. C. R. **138**, 1335—1337, 1904.

**J. Meyer,** Sur la propriété que possèdent certaines portions du corps humain de projeter continuellement une émission pesante. C. R. **139**, 320 bis 322, 1904.

**A. Charpentier,** Cas d'émission de rayons *N* après la mort. C. R. **138**, 1351 bis 1352, 1904.

**A. Charpentier,** Nouvel exemple d'adoptation physique entre un excitant naturel (vibration sonore) et l'organe percepteur central. C. R. **138**, 1540—1541, 1904.

**A. Charpentier,** Ondes stationnaires observées au voisinage du corps humain. C R. **139**, 155—157, 1904.

**A. Colson,** Sur l'emploi des rayons *N* en chimie. C. R. **138**, 1423 bis 1425, 1904.

**P. L. Mercanton** et **C. Radzikowski,** Action des rayons *N* sur le tronc nerveux isolé. C. R. **138**, 1541—1542, 1904.

**G. Angenheister,** Die *N*-Strahlen. Prometheus **15**, 625—628, 641—644, 1904.

**E. Rothé,** Essai d'une méthode photographique pour étudier l'action des rayons *N* sur la phosphorescence. C. R. **138**, 1589—1591, 1904.

**E. Salvioni,** Sui raggi *N* di Blondlot. Rend. Linc. **13**, 610—616, 1904.

**E. Salvioni,** Fenomeni subbiettivi nelle esperienze sui raggi *N*. Rend. Linc. **13**, 703—706, 1904.

**F. E. Hackett,** On the *N*-rays. Roy. Dublin Soc., Mag. **17**, 1904.

**J. B. Burke,** The Blondlot *N*-rays. Nat. **70**, 189, 1904.

## 14. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

**J. M. Eder** u. **E. Valenta,** Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 425, 174, 167, 30 u. 51 S. Wien, Lechner; Halle, Knapp, 1904.

**M. W. Watts,** Introduction to the study of spectrum analysis. 334 p. Longmans, London 1904.

**H. Nagaoka,** A dynamical system illustrating the spectrum lines. Nat. **70**, 124—125, 1904.

**G. A. Schott,** On a dynamical system illustrating spectrum lines. Nat. **70**, 176, 1904.

**G. A. Schott,** On the kinetics of a system of particles illustrating the line and band spectrum. Phil. Mag. **8**, 384—387, 1904.

**H. Nagaoka,** Über ein die Linien- und Bandenspektren, sowie die Erscheinungen der Radioaktivität veranschaulichendes dynamisches System. Phys. Zeitschr. **5**, 517—521, 1904.

**J. Halm,** On the structure of the series of line spectra. Proc. Edinburgh Soc., 4. July 1904.

**J. Stark,** Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra. Ann. d. Phys. **14**, 506—538, 1904.

**J. Stark,** Versuche über die Entstehung des Banden- und Linienspektrums. Gött. Nachr. 1904, 205—212.

**P. Lewis,** The afterglow of metallic vapors in nitrogen. A new band spectrum. Astrophys. Journ. **20**, 49—57, 1904.

**P. Lewis,** Das Nachleuchten von Metalldämpfen in Stickstoff. Phys. Zeitschr. **5**, 546—550, 1904.

**P. Lewis,** Notes on the spectra of nitrogen and its oxides. Astrophys. Journ. **20**, 58—62, 1904.

**A. S. King,** A study of the causes of variability of spark spectra. Astrophys. Journ. **19**, 225—238, 1904.

**A. S. King,** A detailed study of the line spectrum of copper. Astrophys. Journ. **20**, 21—40, 1904.

**P. Zonta,** Su lo spettro emesso dai tubi di Geißler nel campo magnetico. N. Cim. **7**, 321—333, 1904.

**J. M. Eder** and **E. Valenta,** On the invariability of the wave-lengths in the spark and arc spectrum of zinc. Astrophys. Journ. **19**, 251—262, 1904.

**P. G. Nutting,** Secondary spectra. Astrophys. Journ. **19**, 239—245, 1904.

**P. G. Nutting,** Atomic structure in the light of the secondary spectra. Nat. **70**, 342, 1904.

**E. Waetzmann,** Über die Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen. Ann. d. Phys. **14,** 772—790, 1904.

**Ch. de Watteville,** On flame spectra. Proc. Roy. Soc. **74,** 84—85, 1904.

**J. Precht,** Das Spektrum des Radiums. Jahrb. d. Rad. u. El. **1,** 61—70, 1904.

**W. M. Watts,** On the atomic weight of radium, and on relationships between the atomic weights of the elements and their spectra. Phil. Mag. **8,** 279—284, 1904.

**A. de Grammont,** Sur la disparition dans l'étincelle oscillante des raies du silicium présentées dans les spectres de certains étoiles. C. R. **139,** 188—191, 1904.

**A. de Grammont,** Sur le spectre de „Self-Induction" du Silicium et ses comparaisons astronomiques. Rep. Brit. Ass. Southport 1903, 620 bis 622, 1904.

**A. Pflüger,** Die Quecksilberlampe als ultraviolette Lichtquelle. Phys. Zeitschr. **5,** 414—415, 1904.

**A. Pflüger,** Die Anwendung der Thermosäule im Ultraviolett und die Energieverteilung in den Funkenspektren der Metalle. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **2,** 31—33, 1904.

**E. Ladenburg,** Über die spektrale Energieverteilung der Quecksilberlampe aus Quarzglas. Phys. Zeitschr. **5,** 525—528, 556, 1904.

**R. Nasini** e **F. Anderlini,** Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature. Rend. Linc. **13,** 59—66, 1904.

**A. F. Saunders,** Some additions to the arc spectra of the alkali metals. Phys. Rev. **18,** 452—454, 1904.

**H. M. Reese,** A study of enhanced lines of titanium, iron and nickel. Astrophys. Journ. **19,** 322—337, 1904.

**W. B. v. Czudnochowski,** Das Spektrum des Bremer-Lichtbogens. Zeitschr. f. Unterr. **17,** 222—223, 1904.

**J. Schniederjost,** Das Spektrum der Stickstoffflamme. Phys. Zeitschr. **5,** 390, 1904.

**J. Schniederjost,** Beiträge zur Kenntnis der Spektra von Wasserstoff, Helium, Luft, Stickstoff und Sauerstoff im Ultraviolett. 43 S. Halle 1904.

**R. S. Hutton** and **J. E. Petavel,** Note on carbon and iron arc spectra at high gaseous pressures. Rep. Brit. Ass. Southport 1903, 568, 1904.

**W. Ramsay** and **J. N. Collie,** The spectrum of the radium emanation. Proc. Roy. Soc. **73,** 470—476, 1904.

**W. Ramsay,** The exradio spectrum. Nat. **70,** 222, 1904.

**Ch. Fabry,** Sur le spectre du fluorure de calcium dans l'arc electrique. C. R. **138,** 1581—1584, 1904.

**Th. Lyman,** Preliminary measurement of the short wave-lengths discovered by Schumann. Astrophys. Journ. **19,** 263—267, 1904.

**K. Ångström,** Die Ozonbänder des Sonnenspektrums und die Bedeutung derselben für die Ausstrahlung der Erde. Arkiv f. Matt., Astr. och Fys. **1.** 395—400, 1904.

**J. E. Fowle,** The absorption of water vapor in the infra-red solar spectrum. Science **19,** 922, 1904.

**N. Lockyer,** On the relation between the spectra of sunspots and stars. Proc. Roy. Soc. June 16, 1904.

**E. Warburg,** Über den spektralanalytischen Nachweis des Argons in der atmosphärischen Luft. Berl. Ber. 1904, 1196—1197.

**W. W. Coblentz,** Optical notes II. The infrared absorption spectrum of selenium. Phys. Rev. **19**, 94—97, 1904.

**W. Mansergh,** On the absorption of ultraviolet light in different gases. Proc. Cambr. Soc. **12**, 510—516, 1904.

**W. H. Julius,** Dispersion bands in absorption spectra. Proc. Amsterdam **7**, 134—140, 1904.

**W. H. Julius,** Spectroheliographic results explained by anomalous dispersion. Proc. Amsterdam **7**, 140—147, 1904.

**O. Tumlirz,** Die Wärmestrahlung der Wasserstoffflamme. Wien. Ber. **113**, 501—509, 1904.

### 15. Röntgenstrahlen.

**J. Stark,** Das Wesen der Kathoden- und Röntgenstrahlen. Abh. a. d. Geb. d. Elektrother. u. Rad. Heft 1, 29 S. Leipzig, Johann Ambrosius Barth 1904.

**P. Spies,** Die Erzeugung und physikalischen Eigenschaften der Röntgenstrahlen. Berlin, L. Simion, 1904.

**R. K. Mc Clung,** Der Einfluß der Temperatur auf die Ionisierung, welche in Gasen durch die Wirkung von Röntgenstrahlen hervorgebracht wird. Phys. Zeitschr. **5**, 368—374, 1904.

**P. Cardani,** Sulla dispersione elettrica prodotta dai raggi del Röntgen. N. Cim. **7**, 241—259, 1904.

**F. G. Reynolds,** The viscosity coefficient of air with an inquiry into the effect of the Röntgen rays thereon. Phys. Rev. **18**, 419—431, 1904; 37—44, 1904.

**J. Rosenthal,** Große oder kleine Röntgenapparate? Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen **7**, 4 S., 1904.

## III. Chemische Elektronik.

### 16. Atom- und Valenzlehre.

**P. de Heen,** Nouvelle conception de l'atome chimique. Bull. Belg. 1904, 285—289.

**J. Traube,** Die Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- und Molekularräume und Gedanken über die Systematik der Elemente. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 572—578, 1904.

**W. Ostwald,** Éléments et combinations. Journ. chim. phys. **2**, 377—402, 1904.

**E. Baur,** Über Elemente und Verbindungen nach Ostwald-Faradays Lecture. Naturw. Rundschau **19**, 441—444, 1904.

**Ph. A. Guye et St. Bogdan,** Poids atomique de l'azote. Analyse pour pesée du protoxyde d'azote. C. R. **138**, 1494—1496, 1904.

**A. Jaquerod** et **St. Bogdan.** Détermination du poids atomique de l'azote par l'analyse en volume du protoxyde d'azote. C. R. **139**, 49—51, 1904.
**E. H. Archibald,** A revision of the atomic weight of rubidium. Journ. chem. soc. **85**, 776—790, 1904.
**G. Urbain** and **H. Lacombe,** Preparation of samaria and atomic weight of samarium. Chem. News **89**, 277, 1904.
**E. F. Smith** and **F. F. Exner,** The atomic weight of tungsten. Chem. News **90**, 37—39, 49—53, 1904.
**G. Pellini,** Radioaktivität und Atomgewicht des Tellurs. Gazz. chim. it. **47**, 35—42, 1904.
**Ch. L. Parsons,** Revision des Atomgewichtes von Beryllium. Zeitschr. f anorg. Chem. **40**, 400—422, 1904; Chem. News **90**, 61—64, 75—77, 1904.
**Ch. Baskerville,** The complex nature of thorium. Science **19**, 892—893, 1904.
**P. Köthner** u. **E. Aeuer,** Über das Atomgewicht des Jodes. Chem. Ber. **37**, 2536—2538, 1904.
**A. Thiel,** Studien über das Indium. I. Abhandlung. Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 280—336, 1904.
**W. M. Watts,** On the atomic weight of radium, and on relationships between the atomic weights of the elements and their spectra. Phil. Mag. **8**, 279—284, 1904.
**Th. W. Richards,** The significance of changing atomic volume. IV. The effects of chemical and cohesive internal pressure. Proc. Am. Ac. **39**, 581—604, 1904.
**Th. W. Richards,** Die Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens. IV. Die Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken. Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 15-40, 1904.
**W. Borchers,** Die Beziehungen zwischen Äquivalentvolumen und Atomgewicht. Ein Beitrag zur Festigkeit und Vervollständigung des periodischen Systems der Elemente. 17 S. Knapp, Halle 1904.
**O. Lodge,** Residual affinity. Nat. **70**, 176, 1904.
**P. F. Frankland,** Residual affinity. Nat. **70**, 222—223, 1904.
**Sp. Pickering,** Residual affinity. Nat. **70**, 270, 1904.
**J. v. Braun,** Neuere Forschungen über den Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbindungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 49 bis 61, 1904.

## 17. Katalyse.

**H. Euler,** Zur Theorie katalytischer Reaktionen. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **1**, 127—131, 1904.
**M. Bodenstein,** Heterogene katalytische Reaktionen. II. Autokatalyse in heterogenen Systemen. Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 41—60, 1904.
**G. Bredig** u. **E. Stern,** Die Cyanionen. Katalyse bei der Benzoinbildung. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 582—587, 1904.

## 18. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

**P. Ferchland,** Die elektrochemische Industrie Deutschlands. 66 S. Knapp, Halle 1904.

**F. Fischer,** Die anodische Zerstäubung des Kupfers. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 421—430, 1904.

**Jouve,** La décomposition des anodes. L'Électricien **27**, 204—207, 217 bis 220, 1904.

**J. Adams** and **B. Mac Nutt,** Some phenomena observed in connection with the use of a copper voltameter. Trans. Am. Electroch. Soc. **5**, 49 bis 58, 1904.

**W. J. Müller,** Zur Passivität der Metalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 577 bis 584, 1904; Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 518—522, 1904.

**C. F. Burgess** and **C. Hambuechen,** Electrolytic iron. Trans. Am. Electroch. Soc. **5**, 201—210, 1904.

**A. Neuburger,** Einige Bemerkungen zu dem Vortrag von Burgess und Hambuechen über „Elektrolytisches Eisen". Elektroch. Zeitschr. **11**, 77—78, 1904.

**Th. W. Richards** u. **H. Bistee,** Eine schnelle und bequeme Methode, um Kupfer quantitativ elektrolytisch niederzuschlagen. Journ. Am. chem. soc. **26**, 530—536, 1904.

**J. Köster,** Über die elektrolytische Bestimmung des Mangans. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 553—554, 1904.

**C. F. Carrier** jun. u. **M. Le Blanc,** Die Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 568—572. 1904.

**W. Kettembeil** u. **C. F. Carrier** jun., Versuche über die Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Eisenblechen, die mit Quecksilber berieselt werden. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 561—568, 1904.

**A. Gutbier** u. **F. Resenscheck,** Untersuchungen über das Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse über eine neue Modifikation des kolloidalen Tellurs. Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 264—267, 1904.

**H. Sand,** Zur Elektrolyse mit stark bewegten Elektrolyten. Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 452—454, 1904.

**Hollard** et **Bertiaux,** Séparation électrolytique du nickel et du zinc. C. R. **138**, 1605, 1904.

**C. J. Zimmermann,** The aluminium electrolytic condenser. Trans. Am. Electroch. Soc. **5**, 147—170, 1904.

**A. Brochet** et **J. Petit,** Influence de la fréquence dans l'électrolyse par courant alternatif. C. R. **138**, 1421—1423, 1904.

**A. Brochet** et **J. Petit,** Influence de la densité de courant dans l'électrolyse par courant alternatif. C. R. **139**, 193—196, 1904.

**W. H. Davis,** Dissociation by means of the alternating electric current. Trans. Am. Electroch. Soc. **5**, 241—243, 1904.

**B. G. Cobb,** An account of some phenomena observed during the electrolysis of concentrated sulphuric acid. Chem. News **90**, 26—27, 1904.

**J. J. Moltkehansen,** A strange observation. Trans. Am. Electroch. Soc. **5**, 273—274, 1904.

**M. U. Schoop,** Ein Beitrag zur Theorie des alkalischen Akkumulators mit unveränderlichem Elektrolyt. Zentralbl. f. Akk. **5**, 169—171, 181 bis 184, 1904.

**G. Adolph,** Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Steiner über die Elektrolyse wässeriger Alkalichloride vermittels des Glockenverfahrens. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 449—450, 1904.

**O. Steiner,** Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn G. Adolph in der Nr. 28 dieser Zeitschrift. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 713—714, 1904.

**A. Tardy** et **P. A. Guye,** Études physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Mode de fonctionnement des diaphragmes. Journ. chim. phys. **2,** 79—123, 1904.

**S. Grünauer,** Über die Darstellung von reinem geschmolzenem Zinkchlorid und seine Elektrolyse. Zeitschr. f. anorg. Chem. **39,** 389—476, 1904.

**E. Müller** u. **R. Loebe,** Elektrolytische Darstellung von Bromoform. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 409—414, 1904.

**A. Brochet** et **J. Petit,** Sur l'électrolyse des cyanures. Bull. soc. chim. **31,** 742—743, 1904.

**A. Brochet** et **J. Petit,** Sur la formation électrolytique des cyanures complexes. Bull. soc. chim. **31,** 744—748, 1904.

**A. R. Frank,** Die Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen (unterschwefligen) Säure durch Elektrolyse. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 450—452, 1904.

**W. Nernst** u. **J. Sand,** Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure. I. Elektromotorisches Verhalten. Zeitschr. f. phys. Chem. **48,** 601—609, 1904.

**J. Sand,** Die Stärke der unterchlorigen Säure. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **48,** 610—614, 1904.

**E. Jordis,** Über die Oxydation von Ferrosalzlösungen. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 679—682, 1904.

**A. Coehn** u. **St. Jahn,** Über elektrolytische Reduktion der Kohlensäure. Chem. Ber. **37,** 2836—2842, 1904.

**R. Ruß,** Die elektrische Reduktion. Jahrb. d. Rad. u. El. **1,** 170—198, 1904.

**K. Elbs,** Über stereochemische Hinderung bei elektrochemischen Reduktionen. Zeitschr. f. Elektroch. **10,** 579—582, 1904.

**G. Antonoff,** Elektrolyse von Kaliumacetat. Zeitschr. f. angew. Chem. **17,** 423, 1904.

**J. Möller,** Die elektrochemische Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen in experimenteller und theoretischer Beziehung. 113 S. Knapp, Halle 1904.

## 19. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

**W. Ackroyd,** The action of radium rays on the halides of the alkali metals and analogous heat effects. Journ. chem. soc. **85,** 812—817, 1904.

**J. J. Sudborough,** Influence of radium radiations on labile stereoisomerides. Proc. Chem. Soc. **20,** 166—167, 1904.

**W. Ramsay** and **W. T. Cooke,** Chemical action produced by radium. Nat. **70,** 341—342, 1904.

**N. Georgiewski,** L'action du radium sur les verres, le quartz et d'autres corps. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36,** 1—7, 1904.

**S. Skinner,** The photographic action of radium rays. Proc. Phys. Soc. London **19,** 82—86, 1904.

A. **de Hemptinne,** Sur la synthèse de l'acide stéarique par les décharges électriques. Bull. de Belg. 1904, 550—556.

### 20. Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. M. **Eder** u. E. **Valenta,** Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 425, 174, 167, 30 u. 51 S. Wien, R. Lechners Sort., Halle, Knapp 1904.

E. **Warburg,** Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper. Berl. Ber. 1904, 1228—1231.

A. et L. **Lumière,** Sur une nouvelle méthode d'obtention de photographies en couleurs. C. R. **138,** 1337—1338, 1904.

R. W. **Wood,** Sur un nouveau procédé de photographie trichrome. C. R. **138,** 1694—1695, 1904.

J. W. **Mellor,** The union of hydrogen and chlorine. Action of the silent discharge on chlorine. Proc. Chem. Soc. **20,** 140—141, 1904.

Ch. H. **Burgess** and D. L. **Chapman,** Photochemically active chlorine. II. Chem. News **90,** 21, 1904; Proc. Chem. Soc. **20,** 164—165, 1904.

M. **Berthelot,** Effets chimiques de la lumière: Action de l'acide chlorhydrique sur le platine et sur l'or. C. R. **138.** 1297—1299, 1904.

G. **Rosset,** Influence de la lumière sur la rapidité de formation des plaques d'accumulateurs. Éclair. él. **39,** 451—452, 1904.

D. **Tommasi,** Réponse à une critique de M. Schoop. Éclair. él. **39,** 452 bis 453, 1904.

D. **Tommasi,** Antwort auf eine Kritik Herrn Schoops meiner Mitteilung „Wirkung des Lichtes auf die Formierung der Akkumulatoren". Zentralbl. f. Akkum.-Techn. **5,** 145—146, 1904.

D. **Tommasi,** Erwiderung auf einige kritische Bemerkungen bezüglich meines Aufsatzes: Die Wirkung des Lichtes auf die Formation von Akkumulatoren. Elektrot. Zeitschr. **11,** 115—116, 1904.

A. **Bogojawlensky,** Über die Einwirkung von einigen Metallen auf eine photographische Platte. Zeitschr. f. wiss. Phot. **1,** 384—387, 1904.

J. **Joly,** Action of metals on photographic plates. Nat. **70,** 595, 1904.

W. J. **Russell,** On the action of wood on a photographic plate in the dark. Roy. Soc., June 16, 1904; Chem. News **90,** 104—106, 1904.

## IV. Radioaktivität.

### 21. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie.

F. **Soddy,** Radioactivity. An elementary treatise from the standpoint of the disintegration theory. London, „The Electrician", Printing and Publishing Co., 1904.

A. **Righi,** Il Radio. 68 p. Bologna, Zanichelli 1904.

W. **Hammer** e A. **Hess,** Il radio ed il selenio: proprietà ed applicazioni. 2. ed. 86 p. Torino, Rosenberg e Sellier, 1904.

W. J. **Hammer,** Radium and other radioactive substances: Polonium, Actinium, Tellurium etc. 80 p. London, Paul, 1904.

L. A. **Levy** and H. G. **Willis,** Radium and other radioactive elements. Popular account treated experimentally. 106 S. London, Marshall 1904.

**J. Stark,** Vorgeschlagene Erklärungen der Radioaktivität. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 70—82, 1904.

**W. Mecklenburg,** Die Theorien der Radioaktivität. Das Weltall **4**, 373 bis 380, 1904.

**J. Escard,** Le radium et ses propriétés. 152 p. Paris, 1904.

**A. Reuterdahl,** Das radioaktive Atom. Elektrochem. Zeitschr. **11**, 116 bis 120, 1904.

**Cl. Schäfer,** Elektronentheorie und Radioaktivität. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **48**, 992—996, 1904.

**W. Marckwald,** Über radioaktive Stoffe. Vierteljahrsschr. Wien. Ver. z. Förd. d. Unterr. **9**, 31—36, 1904.

**Cl. Winkler,** Radioactivity and matter. Chem. News **89**, 289—291, 1904.

**E. H. Riesenfeld,** Radioaktive Stoffe. Chem. Ztg. **28**, 521—525, 1904.

**M. Berthelot,** Émanations et radiations. C. R. **138**, 1553—1555, 1904.

**Lord Kelvin,** On the nature of the emanations from radium. Rep. Brit. Ass. Southport 1903, 535—537, 1904.

**J. Trowbridge** and **W. Rollins,** Radium and the electron theory. Phil. Mag. **8**, 410—413, 1904.

**H. F. Lowther,** Radioactive phenomena. Electr. Rev. **44**, 590—593, 1904.

**E. Rutherford,** The succession of changes in radioactive bodies. Proc. Roy. Soc. **73**, 493—496, 1904.

**C. O. Burton,** The source of radioactive energy. Nat. **70**, 151, 176, 1904.

**E. Bose,** Kinetische Theorie und Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **5**, 356 bis 357, 1904.

**E. Bose,** Zur Kenntnis der Atomenergie, eine Beziehung zwischen kinetischer Theorie und Radioaktivität. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 133 bis 138, 1904.

**J. Joly,** Origin of radium. Nat. **70**, 246, 1904.

## 22. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

**E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. II. Über die Strahlung des Urans. Wien. Anz. 1904, 254—255.

**W. Seitz,** Methode zur Bestimmung der Intensität der $\beta$-Strahlen, sowie einige Messungen ihrer Absorbierbarkeit. Phys. Zeitschr. **5**, 395—397, 1904.

**R. J. Strutt,** Conduction of electricity through high vacua, under the influence of radioactive substances. Phil. Mag. **8**, 157—158, 1904.

**J. A. Mc Clelland,** The penetrating radium rays. Phil. Mag. **8**, 67—77, 1904.

**F. Paschen,** Über die $\gamma$-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **5**, 563 bis 568, 1904.

**F. Paschen,** Über eine von den Kathodenstrahlen des Radiums in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung. Phys. Zeitschr. **5**, 502—504, 1904.

**H. Becquerel,** Über die von der Strahlung radioaktiver Körper hervorgerufene sekundäre Strahlung. Phys. Zeitschr. **5**, 561—563, 1904.

**G. B. Pegram,** The generation of electrical charges by radium. Science **20**, 18—19, 1904.

**A. S. Eve,** On the secondary radiation due to the $\gamma$-rays of radium. Nat. **70**, 454, 1904.

**E. Villari,** Vergleichung zwischen den Wirkungen der Röntgenstrahlen und denen von Strahlen eines mit Radiotellur bedeckten Kupferstäbchens. Rend. Nap. **10**, 159, 1904.
**C. Böhm-Wendt,** Über die Ionisation verschiedener Gase und Dämpfe durch Poloniumstrahlen. Phys. Zeitschr. **5**, 509—511, 1904.

## 23. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

**J. Precht,** Das Spektrum des Radiums. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 61—70, 1904.
**A. Debierne,** Sur le plomb radioactif. le radio-tellure et le polonium. C. R. **139**, 281—283, 1904.
**Ch. Baskerville,** The complex nature of thorium. Science **19**, 892—893, 1904.
**G. Pellini,** Radioaktivität und Atomgewicht des Tellurs. Gazz. chim. ital. **47**, 35—42, 1904; Beibl. **28**, 840, 1904.
**St. Meyer** u. **E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. I. Über den Einfluß von Temperaturänderungen und über die durch Pechblende induzierte Aktivität. Wien. Ber. **113**, 763—790, 1904.
**E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. II. Über die Strahlung des Urans. Wien. Anz. 1904, 254—255.
**Th. Indricson,** Expériences sur l'émanation du bromure de radium. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 7—13, 1904.
**J. A. Mc Clelland,** Über die von Radium ausgesandte Emanation. Phys. Zeitschr. **5**, 538—542, 1904.
**A. Battelli** e **F. Maccarone,** Se le emanazioni radioattive siano elettrizzate. N. Cim. **7**, 259—266, 1904.
**H. Brooks,** A volatile product from radium. Nat. **70**, 270, 1904.
**W. Ramsay** and **J. N. Collie,** The spectrum of the radium emanation. Proc. Roy. Soc. **73**, 470—476, 1904; Chem. News **89**, 301—303, 1904.
**J. Hartmann,** Über das Spektrum des Emaniumlichtes. Phys. Zeitschr. **5**, 570—571, 1904.
**W. M. Watts,** On the atomic weight of radium, and on relationships between the atomic weights of the elements and their spectra. Phil. Mag. **8**, 279—284, 1904.

## 24. Radioaktive Umwandlung.

**J. Stark,** Gesetz und Konstanten der radioaktiven Umwandlung. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 1—11, 1904.
**E. Rutherford,** Der Unterschied zwischen radioaktiver und chemischer Verwandlung. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 103—127, 1904.
**E. Rutherford,** The succession of changes in radioactive bodies. Proc. Roy. Soc. **73**, 493—496, 1904.
**W. Ramsay,** Die Emanation des Radiums, ihre Eigenschaften und Umwandlungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 127—133, 1904.
**M. Berthelot,** Émanations et radiations. C. R. **138**, 1553—1555, 1904.

**W. Ramsay** u. **F. Soddy,** Weitere Versuche über die Bildung von Helium aus Radium. Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 682—696, 1904; Phys. Zeitschr. **5**, 349—356, 1904.

**F. Himstedt** u. **G. Meyer,** Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation. Ber. Naturf. Ges. Freiburg **14**, 222—229, 1904.

**H. N. Mc Coy,** Über das Entstehen des Radiums. Chem. Ber. **37**, 2641 bis 2656, 1904.

**C. Le Rossignol** and **C. T. Gimingham,** The rate of decay of thorium emanation. Phil. Mag. **8**, 107—110, 1904.

**H. Brooks,** The decay of the excited radioactivity from thorium, radium and actinium. Phil. Mag. **8**, 373—384, 1904.

## 25. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

**W. Ackroyd,** The action of radium rays on the halides of the alkali metals and analogous heat effects. Journ. chem. soc. **85**, 812—817, 1904.

**J. J. Sudborough,** Influence of radium radiations on labile stereoisomerides. Proc. Chem. Soc. **20**, 166—167, 1904.

**W. Crookes,** The action of radium emanations on diamond. Chem. News **90**, 1—2, 1904; Proc. Roy. Soc. **74**, 47—49, 1904.

**S. Skinner,** The photographic action of radium rays. Proc. Phys. Soc. Lond. **19**, 82—86, 1904.

**N. Orloff,** Action of radium on metals. Electr. Rev. **44**, 861, 1904. L'action du radium sur les métaux. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 41—46, 1904.

**W. Ramsay** and **W. T. Cooke,** Chemical action produced by radium. Nat. **70**, 341—342, 1904.

**N. Georgiewski,** L'action du radium sur les verres, le quartz et d'autres corps. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1—7, 1904.

**E. Dorn** u. **F. Wallstabe,** Physiologische Wirkungen der Radiumemanation. Phys. Zeitschr. **5**, 568—570, 1904.

**S. C. Prescott,** The effect of radium rays on the colon bacillus, the diphtheria bacillus and yeast. Science **20**, 246—248, 1904.

## 26. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

**R. J. Strutt,** Radioaktivität von gewissen Mineralien und Mineralwassern. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 12—19, 1904.

**H. Geitel,** Elektrizitätszerstreuung und Radioaktivität. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 146—161, 1904.

**J. C. Mc Lennan,** On the radioactivity of natural gas. Nat. **70**, 151, 1904.

**E. F. Burton,** Über ein aus Rohpetroleum gewonnenes radioaktives Gas. Phys. Zeitschr. **5**, 511—516, 1904.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Über die in der Atmosphäre und im Erdboden enthaltene radioaktive Emanation. Rep. Brit. Ass. Southport 1903, 537 bis 538, 1904.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Über Radioaktivität von Erdarten und Quellsedimenten. Phys. Zeitschr. **5**, 321—325, 1904.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Über Einrichtung und Behandlung der Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität von Bodenproben und Quellsedimenten. Zeitschr. f. Instrum. **24**, 193—201, 1904.

**J. Knett,** Indirekter Nachweis von Radium in den Karlsbader Thermen. Wien. Ber. **113**, 753—762, 1904.

**H. Mache,** Über die Emanation im Gasteiner Thermalwasser. Wien. Anz. 1904, 228—230.

**H. Mache,** Über die im Gasteiner Wasser enthaltene radioaktive Emanation. Phys. Zeitschr. **5**, 441—444, 1904.

**E. F. Burton,** Über die Natur der Strahlung gewöhnlicher Metalle. Phys. Zeitschr. **5**, 444—445, 1904.

**Ch. Nordmann,** Enregistrement continu de l'ionisation gazeuse et de la radioactivité par les méthodes de déperdition. C. R. **138**, 1596—1599, 1904.

**F. Müller,** Einige Beobachtungen über die radioaktive Substanz im Fango. Phys. Zeitschr. **5**, 357—363, 1904.

**H. A. Bumstead,** Atmosphärische Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **5**, 504 bis 509, 1904.

**A. Schuster,** Cosmical radio-activity. Rep. Brit. Ass. Southport 1903, 538 bis 539, 1904.

**L. Haitinger** u. **K. Peters,** Notiz über das Vorkommen von Radium im Monazitsand. Wien. Ber. **113**, 569—570, 1904.

**B. B. Boltwood,** Radium in Uranverbindungen. Chem. Zentralbl. **2**, 88, 1904.

**Cl. Winkler,** Radioactivity and matter. Chem. News **89**, 289—291, 1904.

**R. J. Strutt,** The occurrence of radium with uranium. Nat. **70**, 222, 1904.

**A. Righi,** Sulla radio-attività dei metalli usuali. Mem. Bol. **1**, 147—156, 1904.

**A. Wood,** The effect of screening on ionisation in closed vessels. Proc. Cambr. Soc. **12**, 477—489, 1904.

**G. Martinelli** ed **A. Sella,** Radioattività delle pozzolane dei pressi di Roma. Rend. Linc. **13**, 156—158, 1904.

**S. A. Edmonds,** Quasi radioactivity produced by the point discharge. Proc. Cambridge Soc. **12**, 469—473, 1904.

**J. J. Taudin Chabot,** Eine neue Radiation oder eine neue Emanation. Phys. Zeitschr. **5**, 517, 1904.

# Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

1. Band. Jahr 1904. Heft 4.


## Originalabhandlungen.

## Über Fluoreszenz.


Von **Hugo Kauffmann.**


Die Frage nach dem Ursprung und dem Zustandekommen der Fluoreszenz hat in den letzten Jahren wesentliche Förderungen[1]) erfahren, ohne jedoch beantwortet werden zu können. Schon die allererste und wichtigste Vorfrage, welche chemischer Natur ist und welche Aufschluß über die Konstitution fluoreszierender Stoffe verlangt, harrt noch ihrer Lösung. Daß die Fluoreszenz eine ausgeprägt konstitutive Erscheinung ist, wissen wir ganz sicher, und wir vermögen auch für viele fluoreszierende Stoffe die richtigen Konstitutionsformeln anzugeben. Wir sehen uns aber immer noch außerstande, aus diesen Formeln dasjenige Gemeinsame herauszulesen, welches bedingend für das Fluoreszenzvermögen ist.

Genau genommen zerfällt das Problem in mindestens zwei, entsprechend den während der Fluoreszenz sich abspielenden Vorgängen. Wir haben sowohl den konstitutiven Charakter der die Fluoreszenz einleitenden Absorption als auch denjenigen der die Fluoreszenz verratenden Emission zu erforschen. Erst, wenn wir uns über diese Punkte einigermaßen Klarheit verschafft haben, wird es uns ermöglicht werden, dem eigentlichen Fluoreszenzproblem näher zu treten, nämlich die Vorgänge festzustellen und zu untersuchen, welche die so merkwürdige Umwandlung der einen Lichtart in eine andere veranlassen.

---

1) R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 510, 1898; **36,** 2967, 1903. Zeitschr. physik. Chem. **24,** 468, 1897. J. T. Hewitt, Proc. Chem. Soc. **16,** 3, 1900. Zeitschr. f. physik. Chem. **34,** 1, 1900. Journ. Soc. Chem. Ind. **22,** 127, 1903. J. T. Hewitt und B. W. Perkins, Proc. Chem. Soc. **16,** 178, 1900. H. Armstrong und M. Lowry, Proc. Royal Soc. London **72,** 258, 1903. L. Francesconi und G. Bargellini, Gaz. chim. ital. **32,** II, 73, 1902; **33,** II, 129, 1903. J. Formánek, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2,** 137, 1903.

Die Bedeutung und der Einfluß der Konstitution werden vorerst nur an organischen Verbindungen erkannt werden können, schon deswegen, weil im großen Ganzen nur bei diesen Verbindungen von einer zuverlässigen Konstitutionsformel geredet werden kann. Dazu kommt noch, daß die Zahl und die Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen eine viel reichere ist und hier daher auch die Fluoreszenz sehr viel häufiger angetroffen wird als bei anorganischen. Von den organischen Stoffen zeichnen sich insbesonders die Benzolderivate oder ihnen nahestehende Verbindungen durch Fluoreszenzvermögen aus, und diese sind es auch, die ich mir als Gegenstand meines Studiums ausgesucht habe.

Bei allen diesen Stoffen ist die Frage nach dem Ursprung der Fluoreszenz innig verquickt mit dem von den Chemikern von jeher umstrittenen Benzolproblem, also mit einem der wundesten Punkte der Valenzlehre. Wie das Benzol selbst, enthalten alle Derivate desselben einen aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Ring, den man strukturchemisch gewöhnlich als reguläres Sechseck anzeichnet, auf dessen Ecken die Kohlenstoffatome verteilt sind.

```
   C
C/   \C
|     |
C\   /C
   C
```

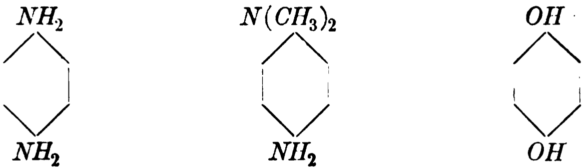
Bei allen Stoffen der Benzolreihe ist jedes der sechs Kohlenstoffatome stets nur mit einem einzigen einwertigen Element oder Radikal verbunden. Soll an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs festgehalten werden, so bleibt an jedem der Kohlenstoffatome noch eine freie Valenz übrig, über deren Bindung innerhalb des Ringes bis heutigen Tages noch Unklarheit herrscht, und über welche die verschiedenartigsten Meinungen vertreten werden. Von Kekulé, Claus und Dewar u. a. sind verschiedene Formeln vorgeschlagen worden. Bei jeder derselben lassen sich Gründe dafür und dawider ins Feld führen.

Eine etwas andere Auffassung wurde durch die Untersuchungen Baeyers[1]) zutage gefördert, aus welchen als bedeutsamste Erkenntnis hervorgeht, daß für den Benzolring der Begriff des Zustandes viel wichtiger ist als der der chemischen Konstitution. Für die Fluoreszenztheorie hat sich, wie ich zeigen konnte, die Heranziehung und Benutzung dieses Begriffes bei sehr vielen Überlegungen als fruchtbar erwiesen.[2])

1) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1272, 1890, Festrede zur Kekulé-Feier.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2612, 2941, 2946, 1904.

Die Erweiterung der Baeyerschen Auffassung führt zu Anschauungen, von denen diejenigen, die für die Fluoreszenzerscheinungen wichtig sind, nachfolgend dargelegt seien.

Der Zustand des Ringes und somit auch das chemische Verhalten desselben, hängt ab von der Natur der sechs mit ihm verbundenen Atome oder Radikale. Da demnach in jedem Benzolderivat der Ring sich in einem anderen Zustande befindet, ist die Zahl der möglichen Zustände unendlich groß. Einige wenige derselben lassen sich herausgreifen und als Grenzzustände auffassen, zwischen welchen alle anderen liegen. — Es ist mir gelungen, einen dieser Grenzzustände zu erkennen und ihn sowohl chemisch wie physikalisch zu charakterisieren. Ich habe ihn Grenzzustand zweiter aromatischer Art genannt.[1]) Bei einringigen Benzolderivaten treffen wir ihn vorzugsweise bei *p*-Diaminen an, sehr ausgeprägt z. B. beim Dimethyl-*p*-phenylendiamin. Wir begegnen ihm aber auch bei Oxyderivaten, etwa beim Hydrochinon und seinen Alkyläthern, wenngleich er hier schon ziemlich abgeschwächt auftritt.




*p*-Phenylendiamin. Dimethyl-*p*-phenylendiamin. Hydrochinon.

In chemischer Hinsicht ist dieser Grenzzustand in allererster Linie dadurch ausgezeichnet, daß er der Substanz die Fähigkeit verleiht, sich außerordentlich leicht zu oxydieren und zwar zu einem Chinon oder zu einer chinoïden Verbindung.[2])

In physikalischer Hinsicht bewirkt dieser Zustand gleichfalls ein auffälliges Verhalten. Die Substanzen, deren Ringe sich in ihm befinden, benehmen sich optisch ganz anomal. Während molekulares Brechungs- und Dispersionsvermögen und ferner die magnetische Molekularrotation bei der Mehrzahl organischer Verbindungen sich additiv aus Atomkonstanten berechnen lassen, versagt diese Rechenweise bei ihnen vollständig. Abweichungen, die manchmal mehr wie 100 Proz. betragen, machen sich bemerkbar. Diese Abweichungen sind so charak-

1) Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Band IX, 1904, S. 47.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1725, 1900.

teristisch, daß man sie geradezu als Maßstab dafür nehmen kann, wie nahe sich ein Benzolring beim Grenzzustand befindet.[1])

Noch in einer weiteren optischen Hinsicht, die sich gerade für die uns interessierende Fluoreszenztheorie von der größten Bedeutung erwiesen hat, ist dieser Grenzzustand höchst auffallend bevorzugt. Er ruft ein ganz außerordentliches Lumineszenzvermögen hervor.[2]) Mit elektrischen Schwingungen, etwa Teslaströmen, läßt sich dieses Vermögen sehr gut nachweisen. Während im allgemeinen die Dämpfe organischer Substanzen nur dann durch Teslaströme zur Lumineszenz angeregt werden können, wenn sie stark verdünnt sind, leuchten die Dämpfe von Verbindungen mit im Zustand zweiter aromatischer Art befindlichen Benzolringen auch dann noch, wenn sie unter Atmosphärendruck stehen. Die Farbe der Lumineszenz ist violett mit kleinerer oder größerer Nüance nach blau. Am schönsten lumineszierend und am leichtesten erregbar sind diejenigen Stoffe, deren magnetische Molekularrotation die größten Abweichungen ergibt, die also dem Grenzzustand am nächsten kommen.

Auch in festem, kristallinischem Aggregatzustande verraten diese Stoffe noch ihr hervorragendes Lumineszenzvermögen. Sie zeigen die Erscheinung der Tribolumineszenz, wie aus den Versuchen Tschugaeffs (Ber. **34**, 1820, 1901) hervorgeht. Sie leuchten aber insbesonders bei der Bestrahlung mit den $\beta$-Strahlen des Radiums auf, manche so stark, daß noch bei einer Entfernung von 12 cm von 5 mgr Radiumbromid durch eine Kupferplatte hindurch deutliche Lichtwirkung beobachtbar ist.[3])

Zu diesem merkwürdigen Lumineszenzvermögen steht nun das Fluoreszenzvermögen in engster Beziehung. Dadurch, daß ich den Nachweis erbringen konnte[4]), daß der Benzolring violettfluoreszierender Substanzen sich gleichfalls im Zustand zweiter aromatischer Art befindet, ist dargetan, daß sowohl bei der violetten Fluoreszenz wie bei der violetten Lumineszenz die Lichtemission ihren Sitz im Benzolring hat.

Es liegt die Frage nahe, worin der Unterschied zwischen den fluoreszenzfähigen und den lumineszenzfähigen Stoffen besteht. Die chemische Untersuchung ergibt, daß die ersteren Atomgruppen enthalten, welche in

1) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 682, 1901; **35**, 3668, 1902.

2) Zeitschrift f. physik. Chemie **26**, 719, 1898; **27**, 519, 1898; **28**, 688, 1899.

3) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2946, 1904.

4) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2941, 1904.

letzteren fehlen.[1]) Für diese Atomgruppen können wir den Namen fluorogenes Chromophor gebrauchen, deswegen, weil alle Gruppen, die bis jetzt untersucht worden sind und sich fluorogen erwiesen, in der Farbenchemie als Chromophore bekannt sind. Solche Chromophore sind z. B. die Carbäthoxylgruppe, die Cyangruppe und ferner sehr viele Gruppen mit Äthylenbindungen. Die Wirkung der ersten Gruppe wird am Anilin und Hydrochinon augenscheinlich. Beides sind Stoffe, die wohl violett lumineszieren, aber noch nicht fluoreszieren können. Werden in sie noch Carbäthoxylgruppen eingeführt, so gelangen wir zum Anthranilsäureester und zum Hydrochinondicarbonsäureester, die beide sehr schöne Fluoreszenz zeigen.

Welche Rolle ein fluorogenes Chromophor während des Vorgangs der Fluoreszenz zu spielen hat, ist noch nicht erforscht. Es ist möglich, daß ihm die Aufgabe der Lichtabsorption zufällt, eine Aufgabe, die es bei gefärbten Substanzen sicher erfüllt. Es ist aber auch möglich, daß es zur Fluoreszenz nötige Umlagerungen des Stoffes veranlaßt, denn die Chromophore sind Gruppen, die häufig zu Wechseln in der Verknüpfung der Valenzen oder zur Tautomerie neigen. Höchst wahrscheinlich treffen beide Möglichkeiten gleichzeitig zu.

Manche Chromophore sind ganz ungeeignet, sich fluorogen zu verhalten, so etwa die Nitrogruppe. Dies beruht darauf, daß diese den Zustand des Benzolrings aus dem Zustand zweiter aromatischer Art sehr weit entfernen, also der Lumineszenzfähigkeit des Ringes entgegenwirken. Zur Zeit ist kein Nitrokörper bekannt, dessen unter Atmosphärendruck stehender Dampf durch Teslaströme zum Leuchten erregbar wäre. Auch die fluorogenen Chromophore beeinflussen den Zustand des Ringes, die einen weniger, die anderen mehr; dies äußert sich vorzugsweise in der Änderung der Farbe der Fluoreszenz. Während Anilin $NH_2\ C_6H_5$ noch violette Lumineszenz besitzt, ist die Fluoreszenz des *o*-Aminozimtsäureesters $NH_2 \cdot C_6H_4(CH:CHCO_2C_2H_5)$ zwar in Benzol- oder Ätherlösung noch blau, in Alkohol dagegen grün.[1])

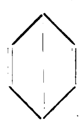
Nachdem auf diesem Wege für Benzolderivate die Aufdeckung einer Reihe struktureller Bedingungen gelungen ist, gilt es, Umschau nach weiteren Klassen fluoreszenzfähiger Stoffe zu halten. Schon lange ist bekannt, daß gewisse Derivate des Dihydropyridins ein ausgezeichnetes Fluoreszenzvermögen besitzen, der Dihydrocollidindicarbonsäureester z. B.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2612, 1904.

$$\begin{array}{ccc} & H \quad CH_3 & \\ & \diagdown\;\diagup & \\ H_5C_2O_2C & & CO_2C_2H_5 \\ H_3C & & CH_3 \\ & \diagdown\;\diagup & \\ & NH & \end{array}$$

also ein Stoff mit der Carbäthoxylgruppe als fluorogenes Chromophor fluoresziert in festem Zustand prachtvoll violett. Diese Substanz lumineszierte auch unter dem Einfluß der Radiumstrahlen und zwar so kräftig, daß man mit ihr hergestellte Schirme sehr gut zu Versuchen mit Radium benutzen kann.[1] Vergleicht man diese Dihydropyridinderivate mit den Benzolderivaten, so kann man, sowie man strukturchemische Anschauungen heranzieht, im Fluoreszenzproblem noch einen weiteren Schritt nach vorwärts tun. Es ist nämlich möglich, den einzelnen Grenzzuständen des Benzolringes Strukturformeln zuzuschreiben. Wie sich nun auf Grund der Baeyerschen Untersuchungen, aber auch auf anderem Wege erweisen läßt, ist dem Zustand zweiter aromatischer Art nur die Dewarsche Benzolformel, also



zuzuschreiben.[2] Das charakteristische Gemeinsame dieser Formel mit der für die Dihydropyridine besteht in dem Vorhandensein paralleler Doppelbindungen in einem Sechserring. Wir dürfen hieraus schließen, daß strukturchemisch das Auftreten der violetten Lichtemission bei allen hier betrachteten Stoffen an die Gegenwart der parallelen Doppelbindungen geknüpft ist.[3]

Dieses Ergebnis ist höchst wahrscheinlich auch auf Verbindungen mit anderer als gerade violetter Fluoreszenz zu erweitern; man kann für verschiedene gelbgrün fluoreszierende Stoffe nachweisen, daß in ihren Konstitutionsformeln parallele Doppelbindungen zugegen sind.[2]

Kurz zusammengefaßt haben also meine bis jetzt angestellten Versuche dazu geführt, den Sitz der Fluoreszenz in Ringen zu suchen, die mit parallelen Doppelbindungen versehen sind, und die Unterschiede zwischen Fluoreszenz und Lumineszenz mit dem Vorhanden- oder Nicht-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2946, 1904.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3668, 1902.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2941, 1904.

vorhandensein fluorogener Chromophore in Beziehung zu bringen. Das nächste Ziel wird sein, die fluorogenen Chromophore und ihre Aufgabe näher kennen zu lernen.

Stuttgart, den 9. November 1904.

(Eingegangen 11. November 1904.)

---

# Untersuchungen über das Emanium (Aktinium.)[1]

Von F. Giesel.

## I. Über den Emanationskörper[2] aus Pechblende.

Die Radioaktivität der Thorverbindungen und deren charakteristische Emanation ist von Rutherford[3]) sehr eingehend untersucht worden. Seine Bemühungen, die relativ sehr geringfügige Aktivität des Thors auf einen, demselben in minimaler Menge anhaftenden stark aktiven Stoff zurückzuführen, hatten kein Ergebnis. Zwar erhielt Rutherford durch Extraktion des Thoriumhydroxyds mit Wasser, oder Fällung der Thorsalze mit Ammoniak nach dem Eindampfen, resp. Abrauchen minimale, fast thorfreie Rückstände, die erheblich aktiver als das angewendete Thor waren; dieselben zeigten aber veränderte Eigenschaften. Während das Thor durch derartige Behandlung einen Teil seiner Wirk-

---

1) Anmerkung des Herausgebers. Zur Auffindung des neuen Elementes Radium dienten zunächst nur seine radioaktiven Eigenschaften; später wurde es in der üblichen Weise durch Angabe charakteristischer Reaktionen, eines Atomgewichtes und eines charakteristischen Spektrums als Element definiert. Der von Debierne und Giesel entdeckte neue aktive Stoff Aktinium (Emanium) besitzt radioaktive Eigenschaften, die von denjenigen der bekannten Radioelemente abweichen. Hieraus und aus der Voraussetzung, daß die Radioaktivität eine atomische Eigenschaft ist, folgern Debierne und Giesel mit Recht, daß das Aktinium (Emanium) ein neues Element ist. Die Ermittlung seines Atomgewichtes und eines ihm zugehörigen neuen Spektrums wird möglich sein, sowie es in größerer Menge dargestellt ist. Im Gegensatz zum Radium ist das neue Element Aktinium (Emanium) erst wenig erforscht und auch wenig bekannt. Aus diesem Grund mag ein sammelnder und mit neuen Zusätzen versehener Abdruck der verdienstvollen Untersuchungen des Herrn Giesel über das neue Element gerechtfertigt erscheinen.

2) Chem. Berichte 35, 3608, 1902.

3) Vergl. E. Rutherford und Soddy, Zeitschr. f. physikal. Chem. 42, 81, 1902.

samkeit verloren hatte, erlangte dasselbe nach einiger Zeit seine ursprüngliche Aktivität; die extrahierte Substanz hingegen, von Rutherford *ThX* genannt, nahm umgekehrt an Aktivität allmählich bis zum Betrage des Thors ab.[1])

Rutherford gelangte dadurch zu der Überzeugung, daß das Thor selbst der primär aktive Körper sein müsse, und daß das *ThX* kontinuierlich aus ihm selbst durch Atomumsetzung entstehe.

Nun habe ich aus Pechblende[2]) einen Körper erhalten, welcher erstens die Wirkungsweise des Thors in bedeutend erhöhtem Maße zeigt und zweitens, im Gegensatz zu *ThX*, seit ca. $^1/_2$ Jahr nichts an linearer Strahlung und Emanation verloren hat. Da aber sonst die physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, und sich jetzt auch Beziehungen zum Thor (resp. den Edelerden) ergeben haben, so kann man schon aus den beiden zuvor genannten, neuen Tatsachen zu einer anderen Anschauung über den Ursprung der Aktivität des Thors gelangen als Rutherford.[3])

Der Emanationskörper der Pechblende gehört zur Gruppe der Cererden oder folgt doch ihren Reaktionen. Ich habe schon berichtet[4]), daß aus Pechblende gewinnbare seltene Erden **konstante** Aktivität besitzen. Eine Emanation[5]) konnte ich damals nicht beobachten, weil dieselbe, wie sich jetzt herausgestellt hat, nicht allen Verbindungen gleichmäßig zukommt, sondern vom chemischen Zustande abhängig ist.

Die Gewinnung des Rohmaterials für den Emanationskörper fällt also mit der Abscheidung der Edelerden zusammen und wird am besten, nach Entfernung der Schwermetalle, durch Kaliumsulfat bewirkt. Wasserstoffsuperoxyd gibt mit der Lösung des Kaliumdoppelsalzes eine ziemlich aktive und Emanation zeigende Fällung. Die Oxalsäurefällung, welche ebenfalls den Emanationskörper enthält und infolge starken

---

1) Ähnlich wie *ThX* verhalten sich die früher von mir (Chem. Ber. **33**, 3570, 1900; **34**, 3776, 1901) aus Uranmineral (sowie aus den Uransalzen des Handels, Chem. Ber. **33**, 1665, 1900) abgeschiedenen, nur temporär aktiven, seltenen Erden.

2) Chem. Ber. 35, 3610, 1902.

3) Die Bestimmung der Abklingungskonstante hat gezeigt, daß Thor und Emanium verschieden sind, daß aber sonst das Verhalten der beiden Körper ein ganz analoges ist, so z. B. aus Emanium ein dem *ThX* analoges *EX* entsteht, welches chemisch dem *ThX* sich gleich verhält. Die Anschauung von Rutherford bleibt also nicht nur unberührt, sondern findet sogar eine Erweiterung resp. Bestätigung.

4) Chem. Ber. 35, 3611, 1902.

5) Bei sämtlichen Untersuchungen habe ich die Emanation nur insoweit berücksichtigt, als sie am Zinksulfidschirm beobachtet werden kann.

Didymgehalts schwach rosenrot gefärbt ist, emaniert nicht. Die Aktivität dieser letzteren Fällung ist aber mit gut ausgeruhtem Auge ebenfalls noch am Leuchtschirm erkennbar.[1])

Die Aufarbeitung dieses in großen Mengen vorhandenen Materials muß auf spätere Zeit verschoben werden. Zur gegenwärtigen Untersuchung gelangte die vom Radiumbromid und der Hauptmenge des Baryumbromids befreite Mutterlauge, welche den Emanationskörper bereits angereichert, d. h. am geringsten verunreinigt durch inaktive Edelerden, enthält. Die Verarbeitung derselben geschah in der Weise, daß die Ammoniakfällung, nach Entfernung von etwa mitgefälltem Baryum durch Schwefelsäure, in Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wurde. Beim Aufnehmen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser hinterblieben mehrere Centigramme eines unlöslichen Rückstandes, der die bislang erhaltene wirksamste (Emanation) Substanz lieferte. Dieser Rückstand wurde nicht untersucht, sondern für die physikalischen Versuche reserviert. Das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff nur eine minimale, bleihaltige, aktive Fällung. Die folgende Oxalsäurefällung betrug nach weiterer Reinigung ca. 2 g und war fast so aktiv wie der unlösliche Rückstand. Geringer aktiv erwies sich die im Filtrat durch Ammoniak bewirkte Fällung und die aus Magnesia bestehende Schlußfällung durch Ammoniumkarbonat. Auch der durch Abrauchen des eingedampften letzten Filtrates hinterbleibende minimale Rückstand war sehr aktiv.

Sämtliche Fällungen, mit Ausnahme der durch Oxalsäure und Schwefelwasserstoff, zeigten Emanation, die meistens in den ersten Tagen noch zunahm. Die Ammoniakfällung, sowie die Magnesia enthielten noch geringe Verunreinigung seltener Erden, nach deren Entfernung die Aktivität sich entsprechend verminderte und bei letzteren anreicherte.

Das Oxalat dieser Edelerden brennt fast weiß mit einem Stich ins Lachsfarbene und löst sich dann leicht in Salzsäure. Die Lösung ist anfänglich orange und wird unter Chlorentwicklung farblos; desgleichen die Lösung in Salpetersäure auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, Cer läßt sich aber durch die Wasserstoffsuperoxydreaktion im Hydroxyd nur minimal nachweisen. Die konzentrierten Lösungen der Salze zeigen nicht die Spur eines Absorptionsspektrums, sind also so gut wie frei von Didym. Kaliumsulfat fällt vollständig, ebenso Wasserstoffsuperoxyd die Lösung des Kaliumdoppelsalzes, welch letztere eben-

1) Die Thorpräparate des Handels wirken nicht auf den Leuchtschirm.

falls emaniert. Thiosulfat gibt (nach dem Kochen) keine Fällung, nur sehr schwache Trübung. Oxalsaures Ammonium extrahiert aus dem Oxalat keine durch Ammoniak fällbare Thormenge. Nach dem Abrauchen des Ammoniumsalzes hinterbleibt eine Spur, die aber nicht aktiver ist, wie das ungelöste Oxalat. Merkwürdigerweise gibt aber das so behandelte Oxalat danach sehr stark die Emanation.

Das Chlorid kristallisiert leicht, ähnlich dem Lanthansalz, ist nach dem Entwässern selbst phosphoreszierend und zeigt Emanation. In der Bunsenflamme ist spektroskopisch nur die Natriumlinie sichtbar. Das Sulfat kristallisiert deutlich und ist ohne Phosphoreszenz und Emanation. Nach diesen Reaktionen kann Thor nicht erheblich zugegen sein, und die eventuell vorhandenen Spuren können nicht die Aktivität bedingen. Lanthan scheint die wesentliche Verunreinigung zu sein. Über den Prozentgehalt dieser Edelerde an einem neuen radioaktiven Element läßt sich sagen, daß derselbe etwa 0,1 Proz. betragen muß, wenn vorausgesetzt wird, daß die Becquerelstrahlung die gleiche Intensität und das gleiche Durchdringungsvermögen besitzt wie bei Radium. Die Becquerelstrahlung des Präparates erregt nämlich den Baryumplatincyanürschirm ebenso, wie ein Baryumkarbonat mit ca. 0,1 Proz. Radium. Bei geringerer Intensität und Durchdringungskraft der linearen Strahlung als beim Radium würde der Prozentgehalt natürlich ein noch höherer sein. In den erwähnten ca. 2 g müßten also mindestens 2 Milligramm des fraglichen Elementes enthalten sein. Daß dasselbe Radium oder Polonium sein kann, ist nach dem Gegebenen wohl ausgeschlossen. Von einer sonst aus praktischen Gründen üblichen Namengebung des hypothetischen Elementes sehe ich vorläufig ab, bis festgestellt ist, ob sich die bisher nur als Thor erkannte Substanz Debiernes (Aktinium) ebenso bezüglich der Emanation verhält.

Über die physikalischen Eigenschaften des Emanationskörpers hat sich folgendes ergeben.

Die lineare Becquerelstrahlung ist durch den Magneten, wenigstens teilweise, ablenkbar. Eine Abnahme desselben konnte während ca. eines halben Jahres nicht bemerkt werden, vielmehr eher — soweit meine Beobachtungen es gestatten — eine Zunahme ähnlich derjenigen beim Radium. Der Grad der Emanationsfähigkeit verschiedener Präparate, aber in derselben chemischen Verbindung, steht im Verhältnis zur Intensität ihrer Becquerelstrahlung. Kurzes Glühen zerstört die Emanationsfähigkeit nicht.

Gläser, in denen die Substanz aufbewahrt wird, phosphoreszieren und lassen beim Öffnen Ozongeruch erkennen.

Auffallend ist die starke und schnelle induzierende Wirkung der Substanz. Die meisten Gegenstände, z. B. Papier, welche in denselben (möglichst kleinen) Raum mit der Substanz eingeschlossen werden, zeigen sehr bald das Verhalten der Substanz selbst. Hält man das in Papier gehüllte Präparat an die Rückseite des Platincyanürschirmes $^1/_2$—1 Minute, so leuchtet die betreffende Stelle auf kurze Zeit nach. Beim Auflegen auf die lackierte Schichtseite des Schirmes findet kein Nachleuchten statt.[1]) Diese Induktion wird offenbar nicht durch die Becquerelstrahlung des Präparates, sondern durch die Emanation bewirkt; sie kann als eine Absorption der Emanation aufgefaßt werden und ist daher besser an porösen Gegenständen, wie Papier, bemerkbar. Der Feuchtigkeitsgehalt des Gegenstandes spielt dabei eine große Rolle. Angefeuchtetes Filtrierpapier wird stärker und anhaltender aktiviert als trockenes. Imprägnierung mit wässrigem Ammoniak oder Salzsäure ließ keinen Unterschied gegenüber Wasser erkennen.

Die Emanation kann durch einen Luftstrom fortgeführt werden, der die üblichen Leuchtschirme, wenn sie unlackiert sind, oder mit Gelatine (welche die Dämpfe absorbiert) bereitet sind, zum Leuchten bringt. Am besten eignet sich phosphoreszierendes Zinksulfid. Der Luftstrom entlädt ein Elektroskop momentan. Ein dünner Zelluloidfilm hält die Emanation ab.

Legt man das Präparat in eine zylindrische, einseitig geschlossene Metallhülse und hält dieselbe vertikal mit der Öffnung nach unten einem durch die Influenzmaschine negativ geladenem Zinksulfidschirm in einer Entfernung von 5—10 cm gegenüber, so entsteht ein verkleinertes Phosphoreszenzbild der Öffnung der Kapsel auf dem Schirm. Dasselbe ist am Rande heller als in der Mitte. Bei Neigung des Schirmes projiziert sich an Stelle der Kreisfläche eine elliptische. Eine quadratische Öffnung gibt ein ⌘-förmiges Bild. Verkleinert man die Öffnung der Kapsel in beliebiger Form, z. B. durch aufgesetzte Schablonen, so erhält man sehr scharfe, noch heller und homogen leuchtende, verkleinerte Bilder der Schablonenöffnung. Das Phosphoreszenzbild erregt den Schirm derartig, daß er lange nachleuchtet und sekundäre Emanation gibt. Ist die Kapsel isoliert, so wird das Bild schwächer. Ein Luftstrom beeinflußt *nicht* mehr die Lage des Bildes, der nur die sekundäre Emanation fortführt. Gerade Konvergenz des

1) Nur reines Radiumsalz mit höchster Aktivität bewirkt ein kurzes Nachleuchten des Platincyanürs; es ist aber gleichgültig, welche Seite des Schirmes dem Radium ausgesetzt war.

„Strahlenbündels“ konnte nicht konstatiert werden; es scheint nur eine Zusammenschnürung stattzufinden; im allgemeinen ist das Bild kleiner bei größerer Entfernung von Kapsel und Schirm. Nähert man dem Bilde seitlich einen mit der Erde verbundenen Leiter, so findet infolge positiver Influenzladung durch den negativen Schirm eine Abstoßung statt. Das Bild wird zu einer geraden oder halbkreisförmigen Linie je nach der Gestalt des Leiters deformiert; es weicht dem Leiter auf 1—2 cm aus. Ein zwischen Kapsel und Schirm gehaltener dielektrischer Stab stößt nicht so energisch ab und wirft einen nur vergrößerten Schatten. Hält man an Stelle des Stabes ein zur Erde abgeleitetes Drahtnetz (welches das elektrische Feld unterbricht), so bleibt der Schirm dunkel; bei Isolation des Drahtnetzes geht die Emanation hindurch.

Sämtliche Erscheinungen sind dieselben, ob der Schirm negativ geladen und die Kapsel zur Erde abgeleitet ist, oder umgekehrt die Kapsel positiv geladen und der Schirm zur Erde abgeleitet ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Emanation im elektrischen Felde eine Beschleunigung in Richtung von der positiven Elektrode zur negativen erfährt. Die Emanation geht in eine Strahlung über; sie selbst muß positive Ladung besitzen.[1])

Eine Einwirkung des Magneten konnte auch auf die durch das elektrische Feld beeinflußte Emanation mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln bislang nicht bemerkt werden.

Ob man in der Emanation die positiven Ionen und in der neuen Strahlung eine Parallele zu den Kanalstrahlen oder $S_1$-Strahlen Goldsteins[2]) zu erblicken hat, oder ob die Emanation einfach der Dampf der Substanz selbst ist, der nach Curies Untersuchungen beim Radium selbst eine positive Ladung annehmen kann, stehe dahin. Jedenfalls unterscheidet sich die Emanation meiner Substanz sehr von der des Radiums, das die geschilderten Phänomene nicht hervorruft. Die neuen Strahlen möchte ich abgekürzt „*E*-Strahlen“ nennen.

(Chem. Ber. **36**, 342—346, 1903.)

1) Anmerkung des Herausgebers. Zum Vergleich sei daran erinnert, daß die Emanation des Radiums keine positive Ladung besitzt, also nicht längs elektrischer Kraftlinien nach negativ geladenen Flächen geführt wird. Wohl aber gilt dies von ihren Umwandlungsprodukten, von der Radiuminduktion. Die obige Beobachtung des Herrn Giesel ist darum bemerkenswert und verdient noch genauere Untersuchung. Es wäre vor allem zu prüfen, welchen Anteil an der Erscheinung die aus der Emanation (zweifellos ein neues gasförmiges Element) rasch entstehende Induktion in dem vorliegenden Falle hat.

2) E. Goldstein, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **4**, 228, 1902.

## II. Über den Emanationskörper [1]) (Emanium).

Die Untersuchung des Funkenspektrums des Emanationskörpers, welche die Herren Runge und Precht freundlichst ausgeführt haben, hat bestätigt, daß die Substanz wesentlich aus Lanthan neben wenig Cer besteht. Thorium, Baryum, Radium waren nicht vorhanden. Neue Linien konnten nicht beobachtet werden, indessen läßt sich darüber vorläufig in Anbetracht der enormen Anzahl von Linien Zuverlässiges nicht sagen.

Das entwässerte Chlorid oder Bromid (weniger das Sulfat), die selbst phosphoreszieren, zeigen ein diskontinuierliches Phosphoreszenzspektrum, bestehend aus drei Linien, etwa vom Rot bis Blaugrün in ungefähr gleichen Abständen. Die Lagebestimmung der Linien ist durch die Lichtschwäche sehr erschwert; es soll aber die Bestimmung auf photographischem Wege versucht werden, um zu sehen, ob das Spektrum einer neuen Edelerde vorliegt.[2])

Folgendes hat sich bezüglich der Eigenschaften des „Emanationskörpers" während der weiteren einjährigen Beobachtungszeit ergeben.

Gläser, in welchen die Substanz einige Monate aufbewahrt wurde, hatten sich, soweit dieselben angefüllt waren, violett gefärbt. Papier wird braun und zerfällt.

Vor allem habe ich mich überzeugt, daß die Aktivität der festen Salze absolut keine Änderung mehr erfährt, sobald das Maximum erreicht ist, was nach etwa einem Monat nach Abscheidung aus der Lösung eintritt. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich, wie ich sie beim Radium beschrieben habe.[3]) Die anfängliche $\beta$-Strahlung ist um so geringer, je länger und je verdünnter die Substanz in Lösung gehalten wurde.

Durch dieses, die primär aktiven Elemente charakterisierende Verhalten sind meine letzten Zweifel, ob der „Emanationskörper" ein vom Radium verschiedenes, neues, radioaktives Element (Edelerde) enthält, beseitigt. Dementsprechend gelingt es nicht, inaktiven Edelerden durch Kontakt mit Radium die eigenartige Emanationsfähigkeit künstlich zu erteilen. Fällt man mit Radium versetzte Lösungen von Thor, Lanthan,

1) Chem. Ber. **36**, 342, 1903 (vorstehende Untersuchung).

2) Beim selbstleuchtenden, in Glasröhren unter gewöhnlichem Druck mit Luft oder Wasserstoff eingeschmolzenen Radiumbromid habe ich nie ein diskontinuierliches Spektrum beobachten können. Das in Wasserstoffatmosphäre befindliche Radiumbromid färbt sich nicht braun wie in Luft, sondern blauschwarz. Die glänzende Eigenphosphoreszenz kann hier durch kurzes Erhitzen (unter Entfärbung) beliebig oft ohne Schwächung wieder hergestellt werden, wohl weil sich das veränderte Bromid voll regenerieren kann. Siehe Chem. Ber. **35**, 3609, 1902.

3) Ann. d. Phys. u. Chem. **69**, 92, 1899.

Cer usw. mit Ammoniak und wäscht aus, so sind die Niederschläge mit Spuren von Radium verunreinigt und zeigen neben geringer $\beta$-Strahlung bemerkenswerte intensive $\alpha$-Strahlung, jedoch keine dem Emanationskörper ähnliche Emanation.

Ferner hat sich ergeben, daß alle emanierenden Substanzen, welche nicht den Edelerden zugehören, wie der nicht näher untersuchte unlösliche Verdampfungsrückstand[1]), die Magnesium-, Strontium- (eventl. Baryum-) Fällungen ihre Aktivität und Emanationsfähigkeit allmählich, wenn auch sehr langsam, verlieren. Diese Substanzen sind sekundär durch den Einfluß des Emanationskörpers (durch Induktion) aktiv geworden; sie besitzen im Gegensatz zu den Edelerden das Maximum der Aktivität und Emanation sofort nach Abtrennung, das Abklingen kann ein Jahr und länger beanspruchen.

Nicht unerwähnt bleibe, daß die exakte Entfernung des Emanationskörpers, besonders beim Arbeiten mit kleinen Mengen, begreiflicherweise größere Schwierigkeiten bietet als die des Radiums. Bei einem Magnesiapräparat war beispielsweise die Aktivität nach einem Jahre nur sehr wenig zurückgegangen. Es läßt sich annehmen, daß die Magnesia noch Spuren des Emanationskörpers enthielt, wenn auch mit Oxalsäure keine Fällung mehr zu erreichen war. Ebensowenig läßt sich Uranoxyd, wenn es als Verunreinigung des Emanationskörpers auftritt, soweit von diesem befreien, daß es nicht eine beträchtliche Aktivität beibehielte. Daraus dargestelltes Urankaliumsulfat ist stark selbstleuchtend. Die geringe Aktivität der Uransalze des Handels scheint mir eher durch Spuren des Emanationskörpers, als durch Radium bedingt zu sein, wenn das Uran selbst inaktiv ist.[2]) Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß trotz vorangegangener, vielfacher Reinigung des käuflichen Urannitrates, die folgenden Fraktionen nicht gleiche, sondern verschiedene Aktivität aufweisen.[3])

1) Chem Ber. **36**, 343, 1903.

2) Neuere Versuche scheinen diese Annahme nicht zu bestätigen; die starke Aktivität des aus Emanium haltenden Laugen abgeschiedenen Urans klingt, wenn auch sehr langsam, ab.

3) Anmerkung des Herausgebers. Das Uran ist wohl zweifellos ein radioaktives Element. Die Schwächung seiner Aktivität durch chemische Reaktionen und der wechselnde Betrag der Aktivität verschiedener Fraktionen ist nach Rutherford und Soddy auf die Trennung des *Ur* und seines aktiven Umwandlungsproduktes *UrX* zurückzuführen (Rutherford, Radioactivity, S. 178). Immerhin aber wäre zu wünschen, daß die Beobachtungen des Herrn Giesel eine neue Untersuchung der fraglichen Erscheinung veranlassten. Vielleicht wird eine Aufklärung in der ausführ-

Geringe Mengen Blei, wenn sie zufällig dem Emanationskörper noch anhaften und später durch Schwefelwasserstoff abgetrennt werden, sind und bleiben sehr aktiv. Ich glaube, daß meine früheren stark aktiven Bleipräparate[1]) ihre Aktivität dem Emanationskörper entlehnt haben, zumal sie stets nur in seiner unmittelbaren Nähe gefunden wurden.

Die schwach aktiven Bleisalze der Pechblende (ich habe das Blei der Pechblende überhaupt noch nicht gänzlich inaktiv erhalten können), die ein Anwachsen der Aktivität zeigen, können auch mit äußersten Spuren von Radium infiziert sein.[2])

Versetzt man eine Lösung schwach aktiver Edelerden künstlich mit gewöhnlichem Baryumsalz und fällt mit Schwefelsäure das Baryum aus, so ist das Baryumsulfat stärker aktiv als die Edelerden. Durch fraktionierte Kristallisation des gereinigten Baryumbromids läßt sich sehr schnell, genau wie beim Baryum-Radium-Gemisch, die Aktivität steigern. Das entwässerte Salz phosphoresziert stark. Runge und Precht haben das Funkenspektrum mit gleich aktivem Radium-Baryum-Bromid verglichen. Bei letzterem Präparat waren die Hauptradiumlinien mit Leichtigkeit zu konstatieren, bei ersterem fehlten sie. Das bequemste Unterscheidungsmittel bietet sich in dem sofortigen Erscheinen der Maximal-$\beta$-Aktivität und in der durch den Zinksulfidschirm nachweisbaren Emanationsfähigkeit. Debierne[3]) hat früher ähnliche Resultate durch Fällen von Baryumsulfat aus Thor-Aktinium-Lösungen und Kristallisation des Chlorides erhalten. Leider habe ich noch keine Gelegenheit gehabt, vergleichende Versuche mit Thor aus Pechblende und meinen Lanthanpräparaten anstellen zu können, was besonders in Bezug auf die Emanation von Wichtigkeit wäre.

Die durch die Emanation in Luft bewirkte induzierte Aktivität ist bezüglich des Abklingens verschieden von der in wässriger Lösung. Ähnlich verhält sich Radium. Die induzierende Kraft ist aber größer, als bei der Radiumemanation, wie ich das schon früher hervorgehoben habe. So wird z. B. Watte, durch die man die Emanation kurze Zeit geleitet hat, ebenso aktiv, wie die Substanz selbst; das Abklingen erfordert nur einige Stunden. Goldstein[4]) hat kürzlich die leichte und

---

lichen Mitteilung der Herren St. Meyer und v. Schweidler über ihre Untersuchungen an radioaktiven Substanzen enthalten sein (Wiener Anzeiger 25, 1. Dez. 1904).

1) Chem. Ber. 35. 102, 1902.

2) Bleinitrat z. B. kristallisiert mit Baryum-Radium-Nitrat zusammen.

3) Compt. rend. 131, 333.

4) Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. v. 13. Nov. 1903.

schnelle Umsetzung meiner Emanation in induzierte Aktivität ebenfalls beobachtet. Eine (am Phosphoreszenzschirm) erkennbare Absorption durch Flüssigkeiten habe ich nicht erreichen können.

Es wird mein Bestreben sein, — aus den nun angesammelten besten Lanthanpräparaten — die neue aktive Edelerde zu isolieren. Die Wirkung der Präparate ist eine ganz erstaunliche. Sie gestaltet sich zu einer herrlichen, weithin in großem Auditorium sichtbaren Erscheinung, wenn man über die in Papierkapseln verschlossenen und in einer Glasflasche vereinigten Präparate einen Luftstrom durch Röhren gegen einen ca. $^1/_2$ qm großen Sidotblendenschirm bläst. Das Szintillieren des Schirmes, welches einige Zeit vorhält, ist schon mit bloßem Auge wahrzunehmen, wenn man den Schirm über normale Sehweite dem Auge vorhält. Die Funken sind deutlicher resp. größer, als beim Radium (oder Polonium), daher ein mit dem Emanationskörper beschicktes „Spinthariskop" viel effektvoller ist. Ich habe auch das Szintillieren des gewöhnlichen Glases an den Aufbewahrungsflaschen sehen können (neben der gleichmäßigen Phosphoreszenz); es tritt aber viel geringfügiger als bei der Sidotblende auf.

Für die Folge werde ich das in dem Emanationskörper anzunehmende, vermutlich dem Lanthan verwandte, stark radioaktive Element „Emanium" nennen. (Chem. Ber. **37**, 1696—1699, 1904.)

## III. Über Emanium.

Ich habe gezeigt, daß der Sidotblendenschirm sich hervorragend zum Nachweis der $\alpha$-Strahlen eignet.[1]) Mit Hilfe dieses Schirmes habe ich dann eine eigenartige Emanation aufgefunden, die von einer dem Lanthan verwandten Substanz ausgeht. Diese Emanation charakterisiert ausgesprochen meine Substanz; sie wurde näher beschrieben und auch das Verhalten im elektrischen Felde, wobei die Emanation in eine Strahlung übergeht, des näheren festgestellt.

Von Anfang meiner Untersuchung an habe ich auf eine mögliche Identität mit dem unzulänglich untersuchten Thoraktinium Debiernes wiederholentlich hingewiesen.[2]) Da aber von einer derartigen Emanation des Aktiniums weder etwas bekannt war, noch davon später im Verlaufe meiner sich über zwei Jahre erstreckenden Veröffentlichungen berichtet wurde[3]), so habe ich schließlich meiner Substanz den Namen

1) Chem. Ber. 35, 3610, 1902.

2) Chem. Ber. 35, 3611, 1902; 36, 344, 1903 (vergl. oben S. 345); 37, 1698, 1904 (vergl. oben S. 351.)

3) Anmerkung des Herausgebers. Debierne hat über die Ema-

„Emanium" gegeben, weil ich annehmen mußte, daß am Aktinium die von mir angegebenen prägnanten Eigenschaften (die leicht nachzuprüfen waren) nicht konstatiert werden konnten. Leider stand mir selbst Aktinium zum direkten Vergleich nicht zur Verfügung. Um aber doch über obigen Punkt Gewißheit zu erlangen, habe ich bei einem jüngsten Aufenthalte in Paris Herrn Debierne gebeten, an einem mitgebrachten Sidotblendenschirm die beiderseitigen Präparate vergleichen zu dürfen. Es zeigte sich in der Tat, daß sich hierbei dieselben ganz gleich verhielten. Inzwischen hat Debierne Aktinium und Emanium bereits für identisch erklärt, nicht zum wenigsten auf Grund des von mir angeregten direkten Vergleiches.[1]) Obgleich ich im allgemeinen Debiernes Ansichten teile und bereits eine ähnliche Erklärung im Manuskript aufgezeichnet hatte, so möchte ich doch noch auf zwei Punkte hinweisen, die eine Verschiedenheit bedingen könnten.

Die Abklingungskonstante der durch Emanium bewirkten induzierten Aktivität ist neuerdings von den Herren Prof. Elster und Geitel freundlichst bestimmt worden. Als Mittel von fünf gut übereinstimmenden Versuchsreihen hat sich folgender Abklingungsverlauf, der einem einfachen Exponentialgesetz folgt, ergeben:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit | 15′ | 30′ | 45′ | 60′ | 75′ | 90′ | 105′ | 120′ |
| Volt | 106,0 | 78,0 | 58,1 | 42,9 | 31,2 | 22,9 | 17,2 | 13,0. |

Hiernach sinkt die Aktivität der Emaniuminduktion in je 34,4 Min. auf die Hälfte ihres Wertes. Da Debierne 40 Min. für Aktiniuminduktion angibt, so besteht eine erhebliche Differenz. Dieselbe kann nicht ohne weiteres aus den bei Elster und Geitel etwas abweichenden Versuchsbedingungen erklärt werden, zumal dieselben bei Radium- und Thorinduktion genau übereinstimmende Zahlen mit Curies erhalten haben.

Zweitens sind noch nicht die drei Linien, welche das Phosphoreszenzlicht meiner Präparate im Spektroskop zeigt, bei den Aktiniumpräparaten gefunden worden.

Herrn Professor Hartmann ist es gelungen, zunächst die eine stärkste der drei Linien auf $\pm 0{,}1$ $AE$ genau zu $\lambda$ 4885,4 auf photo-

nation seines Aktiniums zuerst in einer am 16. Februar 1903 der Pariser Akademie vorgelegten Mitteilung (Compt. rend. **136**, 446—449, 1903) berichtet. In dieser hebt er bereits das schnelle Abklingen der Emanation hervor und führt auf sie die induzierte Aktivität zurück. In einer am 15. Februar 1904 vorgelegten Mitteilung (Compt. rend. **138**, 411—414, 1904) berichtet er über eine genaue Bestimmung der Abklingungskonstante der Aktiniumemanation und der aus ihr entstehenden Induktion. Nach ihm nimmt die Aktivität der Emanation in 3,9 Sekunden auf die Hälfte ab.

1) Compt. rend **139**, 588, 1904.

graphischem Wege zu bestimmen. Die beiden anderen Linien sind weniger genau zu $\lambda$ 5300 und $\lambda$ 5909 optisch gemessen.[1]) Da diese Linien bisher noch nicht identifiziert werden konnten, so scheinen sie dem Emanium anzugehören, und es ist nachzuforschen, ob sie sich auch beim Aktinium finden.

Man muß also noch abwarten, ob sich die Gleichheit von Aktinium und Emanium in jeder Beziehung erweist; bis dahin halte ich es für praktischer, die Bezeichnung Emanium noch beizubehalten.

Den chemischen Verschiedenheiten der beiderseitigen Substanzen, die bei Debierne auf Verunreinigung durch das allerdings schon an und für sich aktive Thor, bei mir durch das inaktive Lanthan beruhen, habe ich ebenfalls keine große Bedeutung beigelegt. Ich möchte aber hervorheben, daß Debierne für Herstellung seiner neueren Präparate nicht mehr das Thor der Pechblende, sondern wie ich die Cererden benutzt, bei denen sich, wie Debierne zugibt, die Aktivität konzentriert. Ich habe in Paris nur diese neueren Präparate Debiernes und nicht seine Thorpräparate zu sehen bekommen.

Um einen Einblick zu gewinnen, wie beim Emanium das Anwachsen der Aktivität zu erklären ist, habe ich einige Versuche angestellt. Da beim Emanium die Emanation (resp. die $\beta$-Strahlung) nicht wie beim Radium durch Erhitzen oder Lösen ausgetrieben werden kann, so wird man an die Neubildung einer festen, nicht flüchtigen Substanz denken können. Die Trennung dieser festen Substanz vom Emanium resp. den Edelerden muß durch Ammoniak erreicht werden können, da das frisch gefällte Hydroxyd der Edelerden die $\beta$-Strahlung einbüßt.

Je 5—10 g gut aktiver, etwa ein Jahr gereifter Präparate in Form von Oxyd, gewonnen durch Glühen der Oxalate, wurden in Salzsäure gelöst, die Edelerden und mit ihnen das Emanium[2]) durch Ammoniak gefällt und das Filtrat eingedampft. Nach dem Abrauchen des Salmiaks hinterblieb ein sehr geringer Rückstand, der zusammenschmolz und hauptsächlich aus Strontiumchlorid bestand, das intensiv $\beta$-Strahlen und Emanation aussandte. Wurde das Strontiumchlorid in Wasser gelöst und klar filtriert, so verschwand keineswegs die $\beta$-Strahlung; sie wurde nur entsprechend der Verdünnung mit Wasser geschwächt. Die Lösung selbst leuchtet. Es ist dies meines Wissens der erste Fall, daß eine Lösung anhaltend und kräftig $\beta$-Strahlen aus-

1) Phys. Zeitschr. 5, 570, 1904.

2) Die Abwesenheit von Emanium im Filtrat kann man physikalisch dadurch nachweisen, daß die Aktivität des Rückstandes im Gegensatz zum Emanium langsam abklingt.

sendet.[1]) Fällt man aus der Lösung das Strontium als Karbonat, so sammelt sich hier wieder die Gesamtaktivität, während das eingedampfte Filtrat inaktiv ist. Trotzdem ist das Strontiumsalz nicht die einzige aktive Substanz. Der Elektrolyse unterworfen, erhält man auf der Platinkathode einen kaum sichtbaren gelblichen Anflug, der intensiv $\alpha$- und $\beta$-Strahlen, aber keine Emanation zeigte. Auch die Platinanode, an der äußerlich nichts bemerkbar ist, war so aktiv, daß sie die Leuchtschirme noch gut erregte, doch erheblich geringer als die Kathode. Merkwürdigerweise war bei beiden Elektroden die Aktivität bereits am nächsten Tage fast auf Null gesunken. Da der Kathodenniederschlag auf Anwesenheit eines Schwermetalles deutete, so wurde dieselbe Lösung des Strontiumchlorides mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand nur eine so geringe Trübung, daß auf einem Miniaturfilter nichts von Niederschlag zu sehen war. Dennoch war seine Aktivität eine sehr kräftige. Im Gegensatz zum Kathodenniederschlag hat sich die Wirksamkeit des Filters seit Wochen kaum geändert. Die restierende Strontiumchloridlösung besitzt ebenfalls noch beträchtliche Aktivität.

Bemerkenswert ist, daß sich das Strontiumchlorid anders verhält wie das künstlich durch Emanium stark aktivierte Bariumsalz.[2]) Letzteres verliert in Lösung seine $\beta$-Strahlung.

Man ersieht, daß zufällige oder absichtliche Verunreinigungen des Emaniums verschiedenartige aktive Eigenschaften annehmen. Zum Teil sind diese Substanzen schon in meiner vorigen Abhandlung beschrieben worden.

---

1) Durch Radiumemanation gesättigtes Wasser gibt etwas $\beta$-Strahlen. Durch Kochen der Lösung wird aber die Emanation ausgetrieben. — Anmerkung des Herausgebers. Die wässerige Radiumsalzlösung besitzt nur dann eine geringe $\beta$-Aktivität, wenn sie offen an freier Luft steht. Ist sie verschlossen, so kann die Emanation nicht mehr entweichen, es sammeln sich dann ihre Umwandlungsprodukte in der Lösung an, und von diesen besitzt eines $\beta$-Aktivität. Daß abweichend vom Radium auch eine offen stehende Emaniumsalzlösung $\beta$-Aktivität besitzt, erklärt sich daraus, daß in diesem Falle die Emanation nicht ganz entweicht, sondern bereits in der Lösung sich zum Teil in Produkte mit $\beta$-Aktivität verwandelt. Während nämlich die Radiumemanation erst in 3 bis 4 Tagen zur Hälfte sich umwandelt, tut dies die Emaniumemanation bereits in 3—5 Sekunden.

2) Als Ergänzung zu diesem Zitat sei erwähnt, daß ganz entsprechend dem dort angeführten Aktivitätsverhältnisse des künstlich durch Emanium aktivierten Baryums gegenüber dem radiumhaltigen das Platindoppelcyanür des ersteren Salzes schon in wenigen Tagen das Maximum der Dunkelfärbung (Dichroismus) annimmt, während letzteres hierzu Wochen und Monate benötigt.

Um die Versuche nach Möglichkeit einwandsfrei zu gestalten, wurden je 0,1 g zweier reinster Präparate der obigen Ammoniakbehandlung unterworfen. Das eine Präparat ergab eine fast inaktive Trennung, das zweite dagegen starke $\beta$-Strahlung und Emanation. In beiden Fällen war der Rückstand ein so außerordentlich geringer, daß an eine chemische Prüfung nicht zu denken ist. Die verfügbaren angewandten Substanzenmengen waren viel zu gering; die Versuche sollen daher mit den zuerst benutzten 5—10 g wiederholt werden, nachdem das Maximum der Strahlung wieder erreicht ist.

(Chem. Ber. 37, 3963—3966, 1904.)

(Eingegangen 9. Dezember 1904.)

---

## Berichte.

# Die lichtelektrischen Erscheinungen.

## (Die Emission negativer Elektronen von belichteten Oberflächen.)

Von **E. v. Schweidler.**

Inhaltsübersicht: A. Literatur. — B. Einleitung. — C. Hauptformen und charakteristische Eigenschaften der lichtelektrischen Erscheinungen: I. Beeinflussung selbständiger Entladungen; II. Die lichtelektrische Zerstreuung (Hallwachs-Effekt); III. Positive Elektrisierung ungeladener Körper durch Belichtung; IV. Lichtelektrische Erscheinungen im Vakuum (die lichtelektrischen Kathodenstrahlen). — D. Theorie der lichtelektrischen Erscheinungen und quantitative Resultate: I. Ältere Theorien; II. Die Emission negativer Elektronen; III. Die lichtelektrischen Ströme in Gasen; IV. Abhängigkeit der Elektronenemission von der Natur der Oberfläche und von der Art der Belichtung; V. Variationen der lichtelektrischen Empfindlichkeit. — E. Schluß.

### A. Literatur.

Im Folgenden ist ein im wesentlichen chronologisch geordnetes Verzeichnis der die lichtelektrischen Erscheinungen behandelnden Originalarbeiten gegeben. Am Schlusse folgt eine Übersicht der bisher vorliegenden zusammenfassenden Darstellungen dieses Gebietes.

Die Zitate innerhalb des Textes verweisen durch Angabe der Nummer auf dieses Verzeichnis. Die ungefähre Inhaltsangabe ist in diesem Verzeichnisse durch Schlagworte gegeben, die im allgemeinen nicht mit dem Originaltitel der betreffenden Abhandlung übereinstimmen.

I. Originalarbeiten:

**1887:**

1. H. Hertz, Wied. Ann. **31**, 983; Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die Funkenentladung.

**1888:**

2. E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **33**, 241; Licht und elektrische Entladung.
3. W. Hallwachs, Wied. Ann. **33**, 310; Einfluß des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper.
4. S. Arrhenius, Wied. Ann. **33**, 638; Leitungsvermögen beleuchteter Luft.
5. F. Narr, Wied. Ann. **34**, 712; Wirkung des Lichtes auf statische Ladungen.
6. W. Hallwachs, Wied. Ann. **34**, 731; Elektrisierung durch Bestrahlung.
7. E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **35**, 209; Entladungen in Gasen und Flammen.
8. A. Righi, Rend. Linc. **4**; Durch Strahlung hervorgerufene elektrische Erscheinungen (Nota I—VI).
9. A. Righi, Mem. di Bol., Ser. 4, B. 10; ditto (Memoria I).
10. A. Righi, C. R. **107**, 559; ditto (Auszug).
11. A. Stoletow, C. R. **106**, 1149; Aktinoelektrische Ströme.
12. A. Stoletow, C. R. **106**, 1593; ditto (Lichtempfindlichkeit diverser Flüssigkeiten).
13. A. Stoletow, C. R. **107**, 91; Aktinoelektrische Ströme (in verschiedenen Gasen und bei verschiedenem Druck).
14. E. Bichat und R. Blondlot, C. R. **106**, 1349; Unempfindlichkeit einer Wasserlamelle.
15. E. Bichat und R. Blondlot, C. R. **107**, 29; Wirkung eines Luftstromes.
16. E. Bichat, C. R. **107**, 557; Aktinoelektrische Versuche.
17. M. v. Hoor, Wiener Ber. **97**, 719; Einfluß des Lichtes auf negativ geladene Konduktoren.
18. J. Borgmann, Phil. Mag. **26**, 272; Einfluß des Lichtes auf elektrische Entladungen.

**1889:**

19. W. Hallwachs, Wied. Ann. **37**, 666; Zusammenhang des Elektrizitätsverlustes durch Belichtung und der Lichtabsorption.
20. W. Hallwachs, Tagebl. d. 62. Naturforschervers. Heidelberg; Lichtelektrische Versuche (Erzeugung hoher positiver Potentiale durch Belichtung).
21. Ph. Lenard und M. Wolf, Wied. Ann. **37**, 443; Zerstäubung der Körper im ultravioletten Licht.
22. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **38**. 40, 498; Entladung negativ elektrisierter Körper durch Sonnen- und Tageslicht.

23. A. Stoletow, C. R. **108**, 1241; Aktinoelektrische Ströme (Abhängigkeit vom Potential).
24. A. Stoletow, J. d. russ. phys.-chem. Ges. **21**, 159; Zusammenfassung eigener Resultate.
25. M. v. Hoor, Ex. Rep. 25, 91; Einfluß des Lichtes auf negativ geladene Konduktoren.
26. A. Righi, Atti Ist. Ven. **7**; Durch Strahlung hervorgerufene elektrische Erscheinungen (Memoria II).
27. A. Righi, Atti Ist. Ven. **7**; ditto (Memoria III).
28. A. Righi, Rend. Linc. **5**, 331 und 860; Erzeugung positiver Ladungen durch Belichtung; Messung von Kontaktpotentialen.
29. A. Righi, Ex. Rep. **25**, 380; Polemik gegen Hoor.
30. J. Borgmann, C. R. **108**, 733; Versuch über die Bestimmung der Zeit, die zur Ausbildung des aktinoelektrischen Stromes nötig ist.
31. J. Borgmann, J. d. russ. phys.-chem. Ges. **21**, 23; Zusammenfassung eigener Resultate.
32. P. Bachmetjew, J. d. russ. phys.-chem. Ges. **21**, 207; Einfluß elektrischer Funken auf die Entladungen in Gasen.
33. A. Nodon, C. R. **109**, 219; Positive Ladungen durch Sonnenlicht.
34. A. Naccari, Lum. électr. **31**, 339; Wirkung elektrischer Funken und Phosphors auf elektrische Entladungen.

**1890:**

35. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **39**, 332; Hemmender Einfluß der Belichtung auf Funken- und Büschelentladung.
36. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **41**, 161; Anwendung von Natriumamalgam zu lichtelektrischen Versuchen.
37. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **41**, 167; Hemmender Einfluß des Magnetismus auf lichtelektrische Entladungen in verdünnten Gasen.
38. J. Elster und H. Geitel, Wiener Ber. **99**, 1008; Elektrische Beobachtungen auf dem hohen Sonnblick.
39. R. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. **40**, 161; Einwirkung chemischer und elektrischer Prozesse auf einen Dampfstrahl.
40. E. Branly, C. R. **110**, 751 und 898; Zerstreuung beider Elektrizitäten durch Belichtung.
41. A. Stoletow, J. d. phys., Ser. 2, B. **9**, 468; Aktinoelektrische Ströme (Abhängigkeit von Druck und Ladungsdichte).
42. A. Righi, Rend. Linc. **6**, I. Sem., 151; Elektrische Konvektion.
43. A. Righi, Rend. Linc. **6**, II. Sem., 81; Trajektorien bei der Konvektion.
44. A. Righi, Mem. di Bol., Ser. 4, B. **10**; Photoelektrische Konvektion in verdünnter Luft (Memoria IV).
45. A. Righi, Wied. Ann. **41**, 405; Bemerkung persönlichen und historischen Inhalts.
46. W. Hallwachs, Wied. Ann. **40**, 332; Fehlerquelle bei lichtelektrischen Versuchen. Demonstrationsversuch. Historisches.

47. A. Lampa, Wiener Anz. Nr. 9, 79; Unempfindlichkeit mineralischer und vegetabilischer Stoffe im Sonnenlicht.
48. F. Richarz, Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. Bonn, 1890; Demonstrationsversuch. Theoretisches über Ionen.
49. C. A. Mebius, Ex. Rep. **26**, 221; Versuche mit einem Funken und einer kleinen Flamme.

## 1891:

50. E. Branly, Lum. électr. **41**, 143; Zerstreuung beider Elektrizitäten durch Funkenlicht.
51. E. Branly, Séanc. soc. franç. de phys., 1891, 185; ditto.
52. F. Breisig, Dissertation Bonn 1891; Einwirkung des Lichtes auf elektrische Entladungen in verschiedenen Gasen und Dämpfen.
53. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **42**, 564 (auch: Lum. électr. **42**, 545); Neue Form der Apparate für Entladung durch Tageslicht.
54. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **43**, 225; Abhängigkeit der Elektrizitätszerstreuung von der Natur der belichteten Oberfläche.
55. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **44**, 722; Elektrische Zerstreuung von mineralischen Oberflächen im Sonnenlichte.

## 1892:

56. J. Elster und H. Geitel, Wiener Ber. **101**, 703; Atmosphärisches Potentialgefälle und ultraviolette Sonnenstrahlung.
57. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **46**, 281; Lichtelektrische Versuche (an Vakuumzellen mit Alkalikathode).
58. J. Wanka, Mitt. der deutschen math. Ges. Prag (Ref. Beibl. **17**, 1103); Neues Entladungsexperiment (Einfluß der Polarisation).
59. E. Branly, C. R. **114**, 68; Zerstreuung beider Elektrizitäten durch sehr brechbare Strahlen.

## 1893:

60. E. Branly, C. R. **116**, 741; Zerstreuung beider Elektrizitäten im diffusen Licht und im Dunkeln.
61/62. E. Branly, J. de phys., Ser. 3, B. **2**, 300; Zerstreuung der Elektrizität im Tageslicht.
63. M. Cantor, Wiener Ber. **102**, 1188; Zerstreuung der Elektrizität durch Licht (Zusammenhang mit chemischen Prozessen).
64. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **48**, 625; Vergleich von Lichtstärken auf photoelektrischem Wege.
65. J. Precht, Wied. Ann. **49**, 162; Über Spitzenentladung (u. a. Einfluß ultravioletten Lichtes darauf).

## 1894:

66. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **52**, 433; Weitere lichtelektrische Versuche.
67. J. Elster und H. Geitel, Berl. Ber. **6**, 134; Abhängigkeit des photoelektrischen Stromes von der Lage der Polarisationsebene.

68. J. Elster und H. Geitel, Nature 50, 451; Zusammenfassung eigener Resultate.
69. O. Lodge, Nature 50, 406; Lichtelektrische Entladung.

**1895:**

70. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 55, 684; Lichtelektrische Untersuchungen an polarisiertem Licht.
71. J. Elster und H. Geitel, Berl. Ber. 11, 209; Abhängigkeit des photoelektrischen Stromes von Azimut und Einfallswinkel des Lichtes.
72. E. Branly, C. R. 120, 829; Entladung von Halbleitern.
73. R. Swyngedauw, C. R. 121, 118 und 195; Einfluß des Lichtes auf statisches und dynamisches Entladungspotential.
74. E. Simon, Wien. Ber. 104, 565. Ultraviolettes Licht und Leitvermögen der Luft.
75. G. Jaumann, Wien. Ber. 104, 7; Inkonstanz des Funkenpotentiales.
76. G. Jaumann, Wien. Ber. 104, 747; Longitudinales Licht.
77. H. Dufour, P. Dutoit und Hofer, Arch. d. Gen. 34, 294 (Ref. Nat. Rund. 10, 672); Entladung einer Zinkkugel durch Bogenlicht.

**1896:**

78. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 57, 23; Angebliche Zerstreuung positiver Elektrizität durch Licht.
79. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 57, 403; Einfluß des Lichtes auf die Form der Entladung einer Influenzmaschine.
80. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 59, 487; Lichtelektrische Nachwirkung von Kathodenstrahlen.
81. R. Swyngedauw, C. R. 122, 131; Einfluß des Lichtes auf statisches und dynamisches Entladungspotential.
82. R. Swyngedauw, C. R. 122, 1052; ditto.
83. E. Warburg, Wied. Ann. 59, 1; Wirkung des Lichtes auf die Funkenentladung.
84. J. Klemenčič, Wied. Ann. 59, 63; Gegenseitige Beeinflussung zweier Funkenstrecken.
85. W. Hallwachs, Phot. Arch. 1896, S. 289. Über lichtelektrische Erscheinungen.
86. A. Sella und Q. Majorana, Cim. 3, 238; Einfluß von ultraviolettem Licht und Röntgenstrahlen auf disruptive Entladungen.
87. A. Battelli und A. Garbasso, Cim. 3, 321; Einfluß ultravioletten Lichtes auf statische Ladungen (rasches Verschwinden der Leitungsfähigkeit).

**1897:**

88. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 61, 445; Abhängigkeit des photoelektrischen Stromes von Schwingungsrichtung und Einfallswinkel und Zusammenhang mit Absorption des Lichtes.
89. J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 62, 599; Verhalten von Salzen, die in Alkalimetalldämpfen gefärbt wurden.

90. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **62**, 407; Lichtelektrisches Verhalten von Flußspat und Selen.

91. J. Karoly, Wied. Ann. **62**, 612; Demonstrationsversuch zum gegenseitigen Einfluß zweier Funkenstrecken.

92. J. C. Beattie und M. v. Smoluchowski, Phil. Mag. **43**, 418; Leitungsfähigkeit von Luft durch Bestrahlung mit Uran-, Röntgen- und ultravioletten Strahlen.

93. J. Henry, Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 319; Joddampf, keine Ionisierung.

94. M. Brillouin, Ciel et Terre **18**, 359 (Ref. Met. Zeitschr. 1898, Heft 1); Lichtempfindlichkeit von trockenem Eis und Konsequenzen für die Luftelektrizität.

95. E. Warburg, Wied. Ann. **62**, 385; Verzögerung der Funkenentladung.

96. G. Jaumann, Wied. Ann. **62**, 396; Bemerkungen zu den Versuchen Swyngedauws.

97. R. Zendig, Dissertat. Erlangen 1897 (Referat: Fortschr. 1897, 431; Beibl. **22**, 52); Lichtelektrische Wirkung bei hohen Potentialen.

**1898:**

98. J. Zeleny, Phil. Mag. **45**, 272; Elektrisierung von Luft mittels ultravioletten Lichtes.

99. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708; Beziehung zwischen Fluoreszenz und Aktinoelektrizität.

100. H. Kreusler, Verh. d. phys. Ges. Berl. **17**, 86; Photoelektrischer Effekt bei Entladungspotential.

101. E. v. Schweidler, Wien. Ber. **107** IIa, 881; Lichtelektrische Erscheinungen (I. Mitteil.).

102. H. Buisson, C. R. **127**, 224; Ionengeschwindigkeit.

103. E. Rutherford, Proc. Cambr. Soc. **9**, 401; Entladung durch ultraviolettes Licht.

104. K. Zickler, Elektrotechn. Zeitschr. **19**, 474, 487, 826; Lichtelektrische Telegraphie.

**1899:**

105. E. v. Schweidler, Wien. Ber. **108** IIa, 273; Lichtelektrische Erscheinungen (II. Mitteil.), Abhängigkeit von Potential.

106. O. Knoblauch, Zeitschr. für phys. Chem. **29**, 527; auch Arch f. wiss. Photogr. **1**, 214; Lichtelektrische Zerstreuung, Zusammenhang mit chemischen Prozessen.

107. J. Elster und H. Geitel, Separatabdruck ohne Zitat (Referat: Beibl. **23**, 1051); Demonstration der Wirkung polarisierten Lichtes.

108. E. v. Schweidler, Wien. Ber. **108** IIa, 899; Zur Theorie unipolarer Gasentladungen.

109. J. J. Thomson, Physik. Zeitschr. **1**, 20; Masse und Ladung der lichtelektrischen Ionen.

110. J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **48**, 547; ditto.

111. Ph. Lenard, Wien. Ber. **108** IIa, 1649; auch Ann. d. Phys. **2**, 359. 1900; Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht.

## 1900:

112. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **1**, 486; Wirkung des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper.
113. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **3**, 298; Elektrizitätszerstreuung in ultraviolett durchstrahlter Luft.
114. E. Merritt und O. M. Stewart, Physik. Zeitschr. **1**, 338; auch Phys. Rev. **11**, 230; Photoelektrische Kathodenstrahlen.
115. W. Lebedinsky, Elektritschestwo 1900, S. 105 und 148 (russisch); Refer. Fortschr. 1900, S. 416; Beibl. **25**, 156; Funkenentladung durch ultraviolettes Licht.
116. H. Benndorf, Wien. Ber. **109** IIa, 695; Lichtelektrische Unempfindlichkeit von Eis.
117. A. Sella, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. **13**, 90; Demonstration der Wirkung auf Funkenentladung.
118. A. Stragliati, Riv. Scient. Industr. **32**, 97 und 105; Funkenentladung und ultraviolettes Licht.
119. E. Warburg, Verh. d. D. phys. Ges. **2**, 212; ditto.
120. H. Buisson, C. R. **130**, 1298; Veränderung der Oberflächen durch Belichtung.
121. R. Swyngedauw, Journ. de phys. **9**, 487; Verzögerung der Funkenentladung.
122. A. Orgler, Ann. d. Phys. **1**, 159; Funkenpotential in Gasen.
123. J. S. Townsend, Proc. Roy. Soc. Lond. **67**, 122; auch Phil. trans. A 195, 259, 1900; Diffusionskonstanten lichtelektrischer Ionen.

## 1901:

124. J. Zeleny, Science (NS) **14**, 592; auch Phys. Rev. **12**, 321; Abhängigkeit der lichtelektrischen Zerstreuung von Temperatur.
125. E. Warburg, Ann. d. Phys. **5**, 811; Wirkung der Strahlung auf Funkenentladung.
126. K. E. Guthe, Ann. d. Phys. **5**, 818; Funkenentladung bei schnellen Oszillationen.
127. H. Kreusler, Dissert. Berlin 1901; auch Ann. d. Phys. **6**, 398 und 412; Photoelektrischer Effekt bei Funkenpotential.
128. H. Buisson, Eclair. electr. **29**, 7; auch Journ. de phys. (3) **10**, 597; Einfluß auf Oberflächeneigenschaften.
129. H. Dufour, Bull. soc. Vaud. (4) **37**, XXXIV; Strahlung des Bogens.
130. R. Michin, Rep. Brit. Ass. Glasgow, S. 532; Photoelektrische Zellen.
131. W. Lebedinsky, Journal der russ. phys.-chem. Ges. **33**, 48; Eigenschaften des elektrischen Funkens.
132. S. Guggenheimer, Phil. Mag. (6) **2**, 311; auch Physik. Zeitschr. **2**, 706; Theorie der Funkenentladung.

133. A. Garbasso, N. Cim. (5) **2**, 15; Einwirkung des Sonnenlichtes auf Funkenschlagweite.

## 1902:

134. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 149; Über die lichtelektrische Wirkung.
135. Th. Wulf, Ann. d. Phys. **9**, 946; Beiträge zur lichtelektrischen Wirkung.
136. E. v. Schweidler, Physik. Zeitschr. **4**, 136; Lichtelektrische Ströme in *K*-Zellen.
137. J. Elster und H. Geitel, Physik. Zeitschr. **4**, 113; Lichtempfindlichkeit durch Becquerelstrahlen gefärbter Salze.
138. H. Bordier, Eclair. electr. **32**, 353; Ultraviolettes Licht und Funkenentladung.
139. R. Swyngedauw, Bull. soc. Franc. de Phys. 1902, S. 240; Explosivdistanz und ultraviolettes Licht.
140. J S. Townsend, Phil. Mag. (6) **3**, 557; Durch ultraviolettes Licht erzeugte Leitfähigkeit.
141. Lamotte, J. de phys. (4) **1**, 778; Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht.
142. W. M. Varley, Roy. Soc. Lond. 1902; Photoelektrische Entladung in verschiedenen Gasen.
143 G. Le Bon, Rev. Scientif. **18**, 577, 614, 647; Die Dissoziation der Materie.

## 1903:

144. Th. Lyman, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 45; Kaliumamalgamkathode in Vakuumzelle.
145. R. Swyngedauw, J. de phys. (4) **2**, 108; Ultraviolettes Licht und Funkenentladung.
146. J. S. Townsend, Phil. Mag. (6) **5**, 389; Leitfähigkeit in ultraviolett durchstrahlter Luft.
147. W. Lebedinsky, J. de phys. (4) **2**, 249; Wirkung verschiedener Strahlen auf Funkenentladung.
148. M. W. Varley, Nature **68**, 116; auch Proc. Roy. Soc. **72**, 11 und Phil. Trans. Lond. **202**, 439; Photoelektrischer Strom in verschiedenen Gasen.
149. E. v. Schweidler, Wien. Ber. **112** IIa, 974; Variationen der Empfindlichkeit.
150. E. Ladenburg, Ann. d. Phys. **12**, 558; Entladende Wirkung im Vakuum.
151. R. Blondlot, C. R. **136**, 487; Polarisation des Lichtes und Funkenentladung.
152. W. C. Baker, Cambr. Proc. **11**, 472; Zinkelektroden im Vakuum bei ultravioletter Belichtung.
153. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 449; Langsame Kathodenstrahlen.
153a. Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 714; Absorption langsamer Kathodenstrahlen.

**1904:**

154. J. H. Vincent, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 305; Ultraviolettes Licht und feuchte Luft.
155. S. Guggenheimer und A. Korn, Physik. Zeitschr. 5, 95; Divergenz von Elektroskopblättchen durch Belichtung.
156. F. Paschen, Physik. Zeitschr. 5, 161; ditto (Zurückführung auf Radiometerwirkung).
157. E. v. Schweidler, Wien. Ber. **113** IIa, 1120; Zur Theorie des photoelektrischen Stromes.
158. R. Groselj, Wien. Ber. **113** IIa, 1129; Spezifische Geschwindigkeit lichtelektrischer Ionen.
159. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **13**, 38; Strahlung des Lichtbogens.
160. W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **5**, 489; Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie.
161. J. Elster und H. Geitel, Physik. Zeitschr. 5, 238; Verbessertes Zinkkugelphotometer.
162. O. Nothdurft, Dissertation Freiburg i. B. 1904; Le Bons schwarzes Licht und Hallwachseffekt.
163. J. Schincaglia, N. Cim. (5) **8**, 81; Einfluß der Elektrodendistanz und -krümmung bei Auslösung von Funken durch Licht.

II. Zusammenfassende Darstellungen:

A. Winkelmann, Handbuch der Physik, 1. Aufl., III/1. S. 369—376.
J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism, (1893), Chapter II.
H. R., Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterr. **5** (1891/92), 36.
E. Merritt, Science **4** (1896), 853 und 890.
O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen (1898), S. 208—214.
E. v. Schweidler, vide Originalarbeiten 101 (1898).
J. J. Thomson, (Übersetz. v. P. Ewers), Die Entladung der Elektrizität durch Gase, 1900, S. 40—55.
E. Bichat und R. Swyngedauw, Rapports Paris 1900, III, S. 164—182.
J. Stark, Die Elektrizität in Gasen 1902, S. 105—113.
J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases 1903, S. 211—243.

## B. Einleitung.

Vorliegender Bericht stellt sich die Aufgabe, die historische Entwicklung und den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den lichtelektrischen Erscheinungen in zusammenfassender Weise darzustellen. Das zu behandelnde Erscheinungsgebiet, die durch Licht — im weiteren Sinne des Wortes, so daß der unsichtbare Teil des Spektrums mit eingeschlossen ist — beim Auftreffen auf gewisse feste oder flüssige Körper hervorgerufene Elektri-

zitätsabgabe und die daraus resultierenden elektrischen Ströme im Vakuum oder im gaserfüllten Raume sowie darauf beruhende Modifikationen von Gasentladungen, ist leider terminologisch nicht eindeutig abgegrenzt; denn der Ausdruck „lichtelektrisch" oder „photoelektrisch", der allgemein für diesen Erscheinungskomplex gebraucht wird, dient zugleich auch — und zwar dem Wortsinne nach mit vollem Rechte — zur Bezeichnung einer Reihe von Phänomenen, die in der Beeinflussung elektrischer Eigenschaften fester und flüssiger Körper durch Belichtung bestehen (Widerstandsänderung belichteter Leiter, Erzeugung und Veränderung elektromotorischer Kräfte an in Elektrolyte getauchten „lichtempfindlichen" Elektroden), aber derzeit keinen prinzipiellen Zusammenhang in deskriptiver oder genetischer Hinsicht mit den hier behandelten zeigen.

Von den in mancher Hinsicht verwandten Erscheinungen, die durch Wirkung anderer Strahlenarten, wie Röntgen-, Kathoden-, Becquerelstrahlen entstehen, ist das Gebiet der lichtelektrischen Erscheinungen nicht nur durch die Beschränkung auf Licht als erregende Ursache abgegrenzt, es besteht für diese auch noch das charakteristische Merkmal, daß sie Oberflächenvorgänge sind und ferner, daß sie fast durchwegs unipolaren Charakter haben, während jene in der Ausdrucksweise der modernen Ionentheorie auf Volumionisation beruhen und eventuelle polare Verschiedenheiten hauptsächlich nur infolge der verschiedenen Größe und Beweglichkeit der positiven und der negativen Ionen zeigen.

Es soll zunächst in einer der historischen Entwicklung sich nahe anschließenden Weise eine Übersicht über die Hauptformen und charakteristischen Eigenschaften der lichtelektrischen Erscheinungen gegeben werden, wobei zuerst die Beeinflussung selbstständiger Entladungen durch Belichtung — die Form, in der die lichtelektrische Wirkung überhaupt zuerst durch H. Hertz entdeckt wurde — dann die sogenannte lichtelektrische Zerstreuung, die durch Licht bewirkte unipolare Elektrizitätsabgabe negativ geladener oder ungeladener Körper, zuletzt die nach unseren jetzigen Kenntnissen primäre Erscheinung, die Emission negativer Elektronen durch im Vakuum belichtete Körper, behandelt wird.

In einem zweiten Abschnitt folgt dann eine von dieser primären Erscheinung ausgehende, mehr systematische Darstellung, die auf die quantitativen Resultate und die theoretische Behandlung, soweit eben bisher die Theorie ausgebildet ist, das Hauptgewicht legt. Die Prozesse, die sich dabei in und an der Oberfläche des be-

lichteten Körpers abspielen, erhalten den Vorrang, die Folgeerscheinungen (lichtelektrische Ströme in Gasen, Beeinflussung selbständiger Entladungen) treten mehr in den Hintergrund, da sie ja eigentlich mehr Anwendung der allgemeinen Ionentheorie auf spezielle Fälle darstellen.

## C. Hauptformen und charakteristische Eigenschaften der lichtelektrischen Erscheinungen.

### I. Beeinflussung selbständiger Entladungen.

Anläßlich seiner Untersuchungen „Über die Ausbreitung der elektrischen Kraft" fand H. Hertz im Jahre 1887 eine gegenseitige Beeinflussung zweier Funkenstrecken, die durch bekannte Wirkungen nicht zu erklären war. Durch scharfsinnig und sorgfältig angestellte Modifikationen der Versuchsbedingungen gelang es Hertz nachzuweisen, daß es sich um eine Wirkung des Funkenlichtes handle, und diese Entdeckung bildet den Ausgangspunkt für die Erforschung des ganzen hier zu behandelnden Erscheinungsgebietes.

Die wesentlichen Resultate von Hertz [1] sind folgende.

Durch Belichtung einer Funkenstrecke wird die Funkenentladung im allgemeinen befördert, d. h. bei gegebener Stromquelle (gegebener Potentialdifferenz) die Schlagweite vergrößert, resp. bei gegebener Schlagweite das erforderliche Entladungspotential verringert.

Eine große Zahl von Arbeiten anderer Autoren hat die Kenntnis dieser Erscheinung weiter ausgebildet. Wesentlich ist die Belichtung der Kathode der Funkenstrecke, Belichtung der Anode oder der Luftstrecke ist einflußlos [E. Wiedemann und Ebert 2]; die Belichtung verändert auch den Charakter der Funkenentladung, indem die Einzelentladungen in kürzeren und gleichmäßigeren Intervallen übergehen [Wiedemann und Ebert 2, 7]. Ferner wird durch Belichtung das Anfangspotential einer Spitzenentladung herabgesetzt [Precht 65], sowie der Widerstand einer Geißlerröhre gegen leuchtende Entladung vermindert [Elster und Geitel 57].

Unter gewissen Bedingungen kann aber auch umgekehrt eine Funken- oder Büschelentladung infolge der Belichtung gehemmt werden, wobei an ihrer Stelle eine Glimmentladung auftritt unter Verringerung der mittleren Stromstärke [Elster und Geitel 35, 79; Klemenčič 84; Stragliati 118; Schincaglia 163].

Die Wirkung auf selbständige Entladungen kommt hauptsächlich dem ultravioletten Teile des Spektrums zu; dem entsprechend sind wirksame Lichtquellen: Funken, Bogen (besonders von *Zn* und *Al*, die

ein an ultravioletten Strahlen reiches Funken- und Bogenspektrum besitzen), Magnesiumlicht, manche Flammen (z. B. Schwefelkohlenstoff) usw.; die Durchlässigkeit von Platten für diese Wirkung geht ihrer Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht parallel, es sind z. B. gut durchlässig: Quarz, Gyps, Kalkspat, Wasser u. a., wenig oder gar nicht durchlässig: Glimmer, Glas, viele farblose Lösungen und organische Flüssigkeiten, farbige Stoffe und natürlich alle undurchsichtigen Körper [Hertz 1]. Unter günstigen Umständen ist aber auch die Wirkung sichtbaren Lichtes noch merklich [Wiedemann und Ebert 7; Warburg 83]. Eine Abhängigkeit des Effektes von der Lage der Polarisationsebene bei Anwendung linearpolarisierten Lichtes konnte von Hertz [1] und von Wanka [58] nicht konstatiert werden, während Blondlot [151] in dieser Beziehung positive Resultate erhielt; es ist aber fraglich, ob Blondlot noch geneigt ist, die von ihm beobachteten Wirkungen auf Licht zurückzuführen oder nun als Wirkung der $N$-Strahlen zu interpretieren.

Eine Abhängigkeit der lichtelektrischen Wirkung auf Funkenentladungen von der Substanz der Elektroden wurde zwar beobachtet, scheint aber nicht von wesentlicher Bedeutung zu sein; Hertz [1] gibt an, daß am ehesten Eisen eine größere Empfindlichkeit zeige, während Wiedemann und Ebert [7] die untersuchten Metalle in folgende Reihe mit abnehmender Empfindlichkeit ordnen: *Pt*, *Zn*, *Cu*, *Fe*, *Pd*, *Al*, *Ag*. Ferner erweisen sich Elektroden als lichtempfindlich, die mit absorbierenden Flüssigkeiten benetzt sind, während reines Wasser unempfindlich ist [Wiedemann und Ebert 7]. Auch die Reinheit der Elektrodenoberfläche ist von Einfluß, oxydierte oder durch längeren Gebrauch korrodierte Flächen zeigen den Einfluß der Belichtung nicht mehr oder wenigstens nur sehr schwach.

Die Größe der Einwirkung variiert auch mit dem Drucke des Gases, sie nimmt zu bei abnehmendem Druck bis zu einem Maximum bei zirka 300—400 mm Druck [Hertz 1] und verschwindet im Absinken gänzlich bei sehr kleinen Drucken [Wiedemann und Ebert 2, 7]. Über den Einfluß der chemischen Natur der Gase liegen differierende Ergebnisse vor; nach Hertz [1] tritt die Erscheinung in abnehmender Stärke auf in $H$, Luft, $CO_2$, Leuchtgas; nach Wiedemann und Ebert [2, 7] ist die Wirkung in $CO_2$ am größten und hier auch im sichtbaren Lichte merklich.

Ferner ist von Bedeutung die Form des elektrischen Feldes und die Art der Elektrizitätszufuhr. Nach Hertz [1] ist die Wirkung am deutlichsten bei kurzen Funken zwischen stumpfen Elek-

troden, gering oder gar nicht vorhanden bei spitzen Elektroden; nach Klemenčič [84] tritt bei langen Funken zwischen spitzen Elektroden sogar der umgekehrte Effekt ein, nämlich Hemmung der Funkenentladung unter Verwandlung in Büschelentladung. Die lichtelektrische Wirkung hängt ab von der Art der Elektrizitätszufuhr (oder von der Wahl der Stromquelle) und zwar sind nach Swyngedauw zu unterscheiden: statisches Entladungspotential (bei langsamer Elektrizitätszufuhr, also langsam veränderlicher Potentialdifferenz der Elektroden) und dynamisches Entladungspotential (bei raschen Potentialschwankungen, z. B. durch Anwendung von hochgespannten Wechselströmen oder Induktionsströmen); ersteres wird wenig, letzteres stark durch die Belichtung verringert [Swyngedauw 73, 81, 82]. Warburg [83] erhält analoge experimentelle Ergebnisse, gelangt aber zu einer abweichenden Interpretation derselben; nach Warburg ist das Vorhandensein einer gewissen Potentialdifferenz, des Entladungs- oder richtiger Anfangspotentiales, zwar eine notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingung für das Eintreten der Funkenentladung; dieser geht vielmehr noch ein Prozeß voraus, der ohne Nebeneinflüsse eine endliche Zeit in Anspruch nimmt und die sogenannte „Verzögerung" des wirklichen Eintretens der Entladung nach Erreichen des Anfangspotentiales bewirkt, die von der Größenordnung einer Minute sein kann. Bei sehr kurzer Dauer kann die Potentialdifferenz das Anfangspotential beträchtlich übersteigen, ohne zu einer Funkenentladung zu führen, z. B. das 7fache desselben betragen bei einer Dauer von $^1/_{1000}$ Sekunde. Die Wirkung der Belichtung besteht nun darin, daß die Verzögerungsperiode sehr abgekürzt wird, ohne daß der Wert des Anfangspotentiales geändert wird. Über diese Auffassung entspann sich eine längere Diskussion, an der sich neben Swyngedauw [121, 139, 145] und Warburg [95, 119, 125] noch Jaumann [96], Orgler [122] und Guthe [126] beteiligten; da aber diese Frage, in der nach der persönlichen Anschauung des Referenten die experimentellen Ergebnisse wie theoretische Erwägungen zugunsten der Auffassung Warburgs sprechen, mit dem eigentlichen lichtelektrischen Vorgange nichts zu tun hat, sondern die Theorie der Entstehung selbstständiger Entladungen betrifft, so soll sie hier nicht weiter erörtert werden.

## II. Die lichtelektrische Zerstreuung (Hallwachs-Effekt).

Eine zweite Hauptform der lichtelektrischen Erscheinungen wurde von Hallwachs [3] aufgefunden; sie besteht darin, daß unter dem

Einflusse einer geeigneten Belichtung gewisse Körper eine negative Ladung mehr oder weniger rasch verlieren, während eine positive Ladung nur in dem der gewöhnlichen Zerstreuung zuzuschreibenden Betrage und unabhängig von Belichtung oder Beschattung absinkt. Die negative Elektrizität wird dabei zunächst an die umgebende Luft abgegeben, die dadurch unipolar leitend wird, d. h. befähigt, einem von ihr umgebenen Konduktor eine positive Ladung zu entziehen, beziehungsweise eine negative zu erteilen [Hallwachs 3]. Durch Ausmessung des Feldes mittels einer Tropfelektrode läßt sich direkt zeigen, daß in der Nähe einer Oberfläche, an der lichtelektrische Zerstreuung stattfindet, die Raumdichte der freien Elektrizität negativ ist [Buisson 102, Schweidler 108]. Der Elektrizitätstransport hat den Charakter einer kontinuierlichen Strömung, die durch beliebig kleine Feldintensitäten unterhalten wird, und den eines konvektiven Vorganges, bei dem sich die Träger der negativen Ladungen im allgemeinen längs der Kraftlinien bewegen; nur bei sehr kleinen Drucken treten hiervon Abweichungen ein, so als ob den Trägern eine träge Masse zukäme [Righi 8, 9, 44]. Werden die belichtete Kathode und die Anode auf konstanten Potentialen erhalten, so geht zwischen ihnen ein konstanter Strom über, der auch galvanometrisch meßbar ist [Arrhenius 4, Stoletow 11]; dabei ist eine eventuelle Kontaktpotentialdifferenz zwischen Kathode und Anode mit in die wirksame *EMK* einzurechnen, also auch allein imstande, einen lichtelektrischen Strom zu liefern. Die Herstellung eines stationären Zustandes bei plötzlichem Einsetzen oder Aufhören der Belichtung geschieht in unmeßbar kleiner Zeit, wie Stoletow [23, 24] zeigte, die entgegengesetzte Angabe Borgmanns [30] richtigstellend.

Wie die Wirkung auf die Funkenentladung, ist auch die lichtelektrische Zerstreuung eine Oberflächenerscheinung, geknüpft an die Belichtung der Oberfläche einer flüssigen oder festen Kathode: die Belichtung des Gases allein hat im allgemeinen keinen Effekt [E. Simon 74].

Quantitativ ist der lichtelektrische Strom proportional der belichteten Fläche und der Beleuchtungsstärke [Stoletow 23, 24; Elster und Geitel 56, 64; dagegen theoretische Einwände gegen die Allgemeingültigkeit der zweiten Beziehung siehe bei Schweidler 157], ferner in sehr komplizierter Weise abhängig von der Intensität und Form des elektrischen Feldes (mit andern Worten von Potentialdifferenz, Größe, Gestalt und Distanz der Elektroden), von der chemischen Natur und der Oberflächenbeschaffenheit (Reinheit, Glätte)

der Kathode, der Natur und dem Druck des Gases, von der Wellenlänge des wirksamen Lichtes, sowie von mehreren Nebenumständen, wie Temperatur, Größe und Richtung magnetischer Felder. Eine ausführlichere Besprechung dieser Beziehungen folgt im zweiten Abschnitte, hier sollen nur die wichtigsten Ergebnisse qualitativer Natur kurz angegeben werden.

Wie die Beeinflussung selbständiger Entladungen wird auch die lichtelektrische Zerstreuung hauptsächlich durch ultraviolettes Licht bewirkt; in diesem zeigen sich die meisten Leiter, Halbleiter und auch Nichtleiter lichtempfindlich, nur Wasser, benetzte, eingefettete oder gefirnißte Oberflächen und solche Substanzen, die ultraviolettes Licht nicht absorbieren, sind lichtelektrisch unempfindlich [Hallwachs 3, 19; Stoletow 12, 24; Bichat und Blondlot 14; v. Hoor 17; Cantor 63].

Mit zunehmender Wellenlänge des erregenden Lichtes wird die Zahl der lichtempfindlichen Substanzen geringer; in dem sichtbaren Teile des Spektrums angehörigen Strahlen erweisen sich noch als empfindlich: *Zn*, *Al*, *Mg*, Amalgame und Legierungen dieser Metalle, Balmainsche Leuchtfarbe sowie einige Mineralien, besonders Flußspat [Elster und Geitel 22, 55; Branly 61]; ferner manche Salze, besonders die Halogenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, die in normalem Zustande nicht empfindlich sind, aber diese Eigenschaft erlangen, sobald sie durch Einwirkung von Kathodenstrahlen oder $\beta$-Strahlen radioaktiver Substanzen in die gefärbte Modifikation übergegangen sind [Elster und Geitel 80, 89, 137].

Noch weiter in das Gebiet längerer Wellen reicht die Empfindlichkeit von *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, den gegenseitigen Legierungen und den Amalgamen dieser Metalle [Elster und Geitel 36, 53, 54, 57]; so ist z. B. *Rb* noch für das dunkelrote Licht eines schwach glühenden Glasstabes empfindlich; eine lichtelektrische Wirkung ultraroten Lichtes konnte aber bisher bei keiner Substanz konstatiert werden.

Im allgemeinen ist die Empfindlichkeit einer Substanz um so größer, je weiter sie zu langen Lichtwellen sich erstreckt; so sind die oben genannten in sichtbarem Lichte empfindlichen Körper, besonders aber die Alkalimetalle überhaupt sehr empfindlich; doch gilt dies nicht allgemein und in kurzwelligem Ultraviolett sind die Unterschiede verschiedener Substanzen relativ weniger ausgeprägt. Eine ausführlichere Darstellung der quantitativen Verhältnisse, sowie des Zusammenhanges der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit anderen physikalischen Eigenschaften findet sich im zweiten Abschnitte (D IV).

Über den Einfluß der Natur des die lichtempfindliche Kathode umgebenden Gases liegen differierende Beobachtungsresultate vor, die sich — wie im theoretischen Teile gezeigt wird — aus der Ungleichartigkeit der Versuchsbedingungen bei verschiedenen Autoren erklären lassen [Stoletow 13; Elster und Geitel 36; Breisig 52]. Der Einfluß des Gasdruckes ist ein bedeutender; mit abnehmendem Drucke steigt die Stärke des lichtelektrischen Stromes unter sonst konstanten Verhältnissen bis zu einem Maximum an, sinkt dann bei fortschreitender Verdünnung des Gases wieder ab [Righi 43], bleibt aber noch bei den äußersten erreichbaren Verdünnungen merklich (hierüber ausführlicherer Bericht in Abschnitt C IV). Der „kritische Druck", dem das Maximum des Stromes entspricht, hängt ab von der angewandten Potentialdifferenz (beziehungsweise Feldintensität oder Ladungsdichte der Kathode) und zwar ist er im allgemeinen dieser proportional; doch gilt dies nicht mehr für sehr kleine Ladungsdichte [Stoletow 13, 24, 41].

Die Versuche über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes von der Potentialdifferenz der Elektroden [Stoletow 23, 24, 41; Elster und Geitel 56, 64; Branly 40; Kreusler 100, 127; Schweidler 105, 108, 136, 157; Varley 142, 148] ergaben Resultate, die zunächst überraschten, im Verlaufe der Zeit aber als typisch für unselbständige Ströme in Gasen überhaupt erkannt wurden; der Verlauf der „Charakteristik", d. i. der Kurve, die die Stromstärke $i$ als Funktion der *EMK* darstellt, ist in folgender Figur schematisch wiedergegeben.

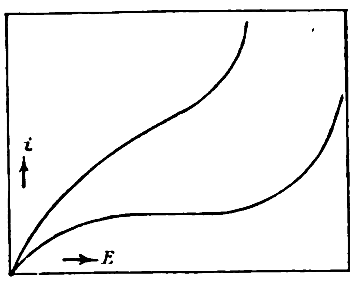



Fig. 1.

Man erkennt darin das zunächst gegenüber dem Anwachsen des Argumentes verzögerte Ansteigen der Funktion, dann — eventuell nach geradlinigem, horizontalem Verlaufe („Sättigungsstrom") das Auftreten

eines Wendepunktes, von dem an die Kurve mit entgegengesetzter Krümmung verläuft. In einzelnen Fällen wurden im Beginne der Kurve Abweichungen von dieser typischen Form gefunden, so daß der Verlauf schematisch durch eine Kurve, wie sie Figur 2 zeigt, abgebildet werden kann [Stoletow 41; Dufour, Dutoit und Hofer 77; Schweidler 157].

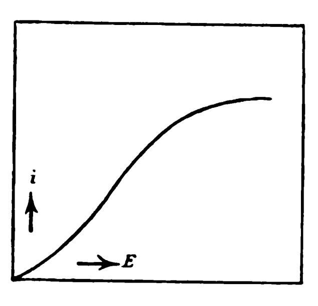



Fig. 2.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur wurde an Kaliumzellen eine Steigerung der Empfindlichkeit mit der Temperatur konstatiert [Elster und Geitel 64]; bei Zink fand v. Hoor [17, 25] eine Abnahme der Empfindlichkeit mit wachsender Temperatur (zwischen 18° und 55° C), während Elster und Geitel [56] hier Konstanz innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles [20°—70° C] erhielten: Stoletow [23] erhielt bei Platin bei Erwärmung auf ca. 200° C eine Erhöhung der Empfindlichkeit, dabei traten aber sekundäre Maxima und Minima auf; ebenso fand Zeleny [124] an Platin einen unregelmäßigen Gang der Empfindlichkeit mit der Temperatur, wobei auch Nachwirkungserscheinungen auftreten, so daß bei steigendem oder fallendem Gange der Verlauf verschieden ausfällt.

Die Existenz stärkerer magnetischer Felder im Entladungsraume wird durch Beeinflussung der Stromstärke bei kleinem Gasdrucke (von etwa 5 mm Druck abwärts) merklich; der lichtelektrische Strom wird verkleinert, wenn die Kraftlinien des magnetischen Feldes senkrecht zu den Stromlinien verlaufen [Elster und Geitel 37].

Modifizierend auf die Stärke des lichtelektrischen Stromes wirken auch mechanisch erzeugte Luftströmungen hinreichender Intensität ein. Wie Bichat und Blondlot gezeigt haben [15], wird durch einen kräftigen Luftstrom, der die belichtete Kathode trifft, die Intensität des elektrischen Stromes beträchtlich erhöht.

Unter den Begleiterscheinungen der lichtelektrischen Zerstreuung sind zu erwähnen: das Auftreten ponderomotorischer Kräfte, die, durch die elektrostatische Abstoßung zwischen der negativen Ladung des Gases und der Oberflächenladung der Kathode bedingt, eine Bewegung der Kathode hervorrufen, wenn diese hinreichend beweglich ist [Righi 8, 9; Bichat 16]; ferner die Eigenschaft des, einen lichtelektrischen Strom vermittelnden Gases, Kondensationskerne für übersättigten Wasserdampf zu enthalten; diese Tatsache wurde zuerst von Lenard und Wolf [21] entdeckt und zunächst auf Zerstäubung der Kathode unter dem Einflusse der Belichtung zurückgeführt; später zeigten R. Helmholtz und Richarz [39], daß analog wie bei anderen Vorgängen auch hier Ionen des Gases als Kondensationskerne anzunehmen seien.

## III. Positive Elektrisierung ungeladener Körper durch Belichtung.

Eine dritte Form der lichtelektrischen Wirkung wurde fast gleichzeitig und in gegenseitiger Unabhängigkeit von Righi [8, 9, 10] und Hallwachs [6] entdeckt; die Priorität der Entdeckung der Tatsache kommt Righi zu, während Hallwachs zuerst die richtige Interpretation der beobachteten Erscheinung gab. Diese Form der lichtelektrischen Wirkung ist mit der lichtelektrischen Zerstreuung negativer Ladungen nahe verwandt, gewissermaßen eine Fortsetzung derselben; sie besteht darin, daß auch ungeladene oder schwach positiv geladene Körper unter dem Einflusse der Belichtung negative Elektrizität an das umgebende Gas abgeben, bis ein gewisser Grenzwert positiver Ladung erreicht wird, bei dem die Erscheinung aufhört. Unter sonst gleichen Umständen wird ein bestimmter Grenzwert der Flächendichte (oder in anderer Ausdrucksweise: der Feldintensität an der Oberfläche) erreicht, der bei verschiedenen Metallen zwischen den Werten $12—24 \cdot 10^{-5}$ elektrostatischer Einheiten liegt [Righi 27, 28]; infolge dieses Umstandes hängt der Endwert des positiven Potentiales von der Krümmung des belichteten Körpers und der Distanz von benachbarten Leitern ab; er ist von der Größenordnung 1 Volt bei freistehenden Kugeln von etwa 2 cm Durchmesser, oder ebenen Platten, die zusammen mit einem Netze in zirka 1 cm Distanz einen Kondensator bilden, kann aber beträchtlich, z. B. bis zur Größenordnung 100 Volt gesteigert werden, wenn man eine Stelle konkaver Krümmung, etwa die innere Fläche des Bodens eines becherförmigen Konduktors belichtet [Hallwachs 20]. Auch hier wirkt ein kräftiger Luftstrom in dem Sinne,

daß er den erhaltenen Effekt bedeutend steigert [Bichat und Blondlot 15]. In Bezug auf Wirksamkeit des Lichtes verschiedener Wellenlänge und verschiedener lichtempfindlichen Substanzen können die bei der lichtelektrischen Zerstreuung erwähnten Ergebnisse auch auf diese Erscheinung übertragen werden; dasselbe gilt vom Einflusse magnetischer Felder [Righi 44]. Durch eine Temperaturerhöhung bis zum Betrage von etwa 80° C wird der erreichte Grenzwert der positiven Ladung bedeutend (auf mehr als das Doppelte) gesteigert [Righi 27]. Bei geringem Drucke des Gases werden die Erscheinungen in mancher Hinsicht komplizierter, insbesondere läßt sich der für höheren Druck gültige Satz, daß eine bestimmte Flächendichte der positiven Ladung erreicht wird, nicht mehr aufrecht erhalten [Righi 27, 44].

Nach Bichat [16] zeigen Pflanzen, die in ungeladenem Zustande einer Belichtung ausgesetzt werden, das entgegengesetzte Phänomen einer Ladung zu negativem Potentiale; eine Bestätigung dieser Erscheinung durch andere Autoren liegt bisher nicht vor.

Im Anschluß muß hier noch eine Wirkung des Lichtes erwähnt werden, deren Zusammenhang mit den lichtelektrischen Erscheinungen zweifelhaft ist. Bereits Branly [40, 50, 51, 59] fand, daß unter dem Einflusse besonders kurzwelligen Lichtes auch eine Zerstreuung positiver Ladungen eintrete; während von Elster und Geitel [78] die Resultate Branlys als nur scheinbare, wirklich auf Zerstreuung negativer Influenzladungen durch reflektiertes Licht beruhende, gedeutet wurden, konnte Lenard [112, 113] in einer vollkommen einwandfreien Weise den Nachweis erbringen, daß durch Strahlen von der Wellenlänge zirka 200 bis 120 $\mu\mu$ eine nicht mehr unipolare Entladung bewirkt werde; die allgemein übliche Auffassung dieser Erscheinung geht dahin, daß es sich hier um eine Volumionisation des durchstrahlten Gases auf Kosten der absorbierten Strahlenenergie handle, also um einen Vorgang, der der Ionisation von Gasen durch andere Strahlengattungen (Röntgenstrahlen, Becquerelstrahlen usw.) ganz analog ist, hingegen mit den lichtelektrischen Erscheinungen, die bereits in der Einleitung als Oberflächenphänomene und als unipolare gekennzeichnet wurden, nichts zu tun hat; doch ist auch noch eine andere Deutung möglich, nämlich, daß in dem durchstrahlten Gasraume schwebende Partikeln sich befinden, die unter dem Einflusse der Bestrahlung eben das Phänomen der Abgabe negativer Elektrizität an das umgebende Gas zeigen, wobei sie positiv geladen zurückbleiben; in der Tat würde ein aus lichtempfindlichen Substanzen gebildeter Staub derartige Erscheinungen, die einer Ionisation des Gases einigermaßen äquivalent

sind, zeigen. Lenard, der diese Möglichkeit ins Auge faßt, lehnt sie dann zugunsten der obenerwähnten Annahme ab, J. J. Thomson [Conduction of electricity through gases, S. 214] hingegen, hält sie für ziemlich wahrscheinlich, besonders mit Rücksicht auf den Umstand, daß nach Lenards Messungen die positiven Ionen in diesem Falle eine abnorm geringe spezifische Geschwindigkeit besitzen, also mit den gewöhnlich vorkommenden Molionen der Gase nicht identisch sein dürften.

## IV. Lichtelektrische Erscheinungen im Vakuum (die lichtelektrischen Kathodenstrahlen).

Es wurde bereits erwähnt, daß nach Stoletow die lichtelektrische Zerstreuung mit sinkendem Gasdrucke nach Überschreiten eines Maximalwertes wieder abnimmt, aber bei dem kleinsten erreichten Drucke noch merklich ist, ferner daß nach Versuchen Righis in sehr verdünnten Gasen die Bahnen der Träger des Konvektionsstromes von den Kraftlinien des elektrischen Feldes derart abweichen, wie es bei träger Masse derselben zu erwarten wäre. Quantitative Versuche von J. J. Thomson [109, 110] über die Ladung und die Masse dieser Träger des lichtelektrischen Stromes in sehr verdünnten Gasen sollen später noch besprochen werden.

Von entscheidender Bedeutung für die Aufklärung dieser Erscheinungen waren nun Versuche, die von Lenard [111] und etwas später unabhängig davon von Merritt und Stewart [114] angestellt wurden; sie führten zum Ergebnisse, daß die lichtelektrischen Prozesse im Vakuum, eine mit den Kathodenstrahlen, wie sie als Begleiterscheinung der Glimmentladung in verdünnten Gasen auftreten, nahe verwandte Erscheinung sind.

Die Versuchsanordnung ist durch Figur 3 angedeutet. In einem mit einer Luftpumpe in Verbindung stehenden Glasgefäße befinden sich zunächst (Anordnung *a*) eine scheibenförmige Elektrode *U*, aus Zink oder sonst einem lichtempfindlichen Metall hergestellt, sowie eine Elektrode *E*; ein seitlicher Tubus, der mit einem Quarzfenster verschlossen ist, gestattet, die Elektrode *U* mit dem ultravioletten Lichte einer Bogenlampe oder kräftigen Funkenstrecke zu bestrahlen. In der modifizierten Anordnung *b* ist die Elektrode *E* zu einer Blende umgestaltet, hinter derselben befinden sich 3 Auffängerelektroden $A_1, A_2, A_3$. Speziell Lenard hat alle Vorsichtsmaßregeln angewandt, um zum äußersten, derzeit technisch erreichbaren Verdünnungsgrade zu gelangen,

wie: Vermeidung aller Fettschmierungen und -dichtungen, sorgfältiges Befreien der Elektroden von okkludierten Gasen usw.

Es zeigt sich zunächst, daß unter dem Einflusse der Belichtung $U$ eine negative Ladung verliert und an $E$ abgibt, während im Dunkeln oder bei positiver Ladung von $U$ die Isolation eine befriedigende ist: das Phänomen der lichtelektrischen Zerstreuung besteht also im äußersten erreichbaren Vakuum fort. Freilich kann ein derartiges Vakuum nicht theoretisch als ein solches betrachtet werden; da aber absolut geringe Druckschwankungen (z. B. durch Kühlen einer Vorlage des Gefäßes in einer Kältemischung) prozentuell

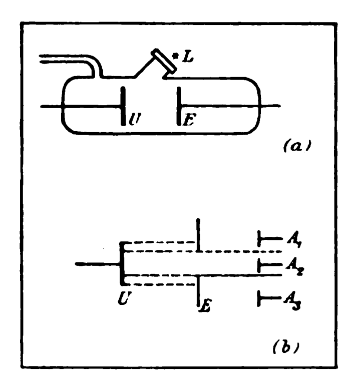
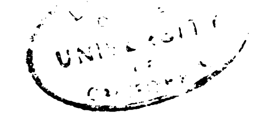



Fig. 3.

sehr bedeutende sind, so kann aus ihrer Einflußlosigkeit geschlossen werden, daß die im Versuchsraume zurückgebliebenen Gasreste nicht primär an der Erscheinung beteiligt sind, sondern bloß — mit steigender Dichte in steigendem Maße — modifizierend einwirken.

Bei geerdeter Umgebung wird die isolierte, zunächst ungeladene Elektrode $U$ durch die Belichtung positiv geladen; bei variierten Versuchsbedingungen, aber unter Beibehaltung einer bestimmten Platte als $U$ ergibt sich ein konstanter Wert des Potentiales, den $U$ erreicht, während im lufterfüllten Raume, wie erwähnt, eine bestimmte Flächendichte erreicht wird; von diesem Detail, das für die theoretische Deutung und manche quantitativen Untersuchungen von Wichtigkeit ist, abgesehen, ergibt sich also, daß auch die Erscheinung der positiven Elektrisierung belichteter Körper im Vakuum bestehen bleibt; damit ist zugleich auch nachgewiesen, daß die Existenz eines elektrischen Feldes keine wesentliche Bedingung für die lichtelektrische Wirkung im Vakuum ist. Dagegen





wirkt das elektrische Feld modifizierend ein, indem die Stromstärke davon abhängt, wie es in Figur 4 durch eine typische Kurve schematisch dargestellt wird.

Wird gleichzeitig die von $U$ pro Zeiteinheit abgegebene Elektrizitätsmenge $i$ und die von $E$ aufgenommene $i'$ bestimmt, so zeigt sich, daß bei positiven oder kleinen negativen Werten der Potentialdifferenz $V_U - V_E$ die Ungleichung $i > i'$ gilt, also der Teil $(i - i')$ der von $U$ abgegebenen Ladung $i$ seitlich, z. B. an die Glaswand, abgeführt wird; erst bei höheren Spannungen findet der gesamte Elektrizitätstransport zur Elektrode $E$ hinüber statt. Bei der modifizierten Versuchsanordnung $b$ (vergl. Figur) ergibt sich, wenn $U$ negativ geladen,

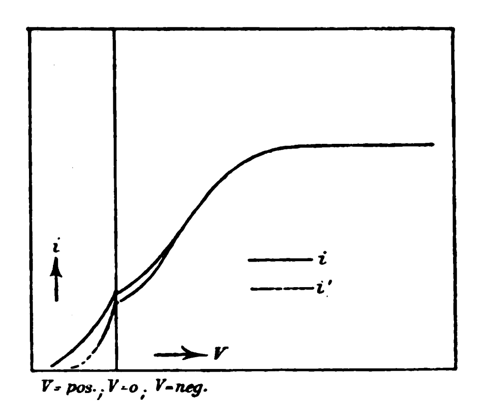



Fig. 4.

alles andere auf dem Potentiale $O$ gehalten ist, daß auch in dem kein elektrisches Feld enthaltenden Raume hinter der Blende $E$ ein Elektrizitätstransport stattfindet und zwar innerhalb eines Zylinders, der ungefähr der Bahn eines die Blende passierenden von $U$ ausgehenden Strahlenbündels entspricht, da die Auffangselektrode $A_2$, nicht aber $A_1$ und $A_3$ eine negative Ladung zugeführt erhalten. In dieser Elektrizitätsübertragung ohne Mitwirkung eines elektrischen Feldes liegt ein Hinweis auf das Vorhandensein von trägen Massen analog wie bei den Kathodenstrahlen.

Diese Analogie wird noch erweitert durch das Verhalten bei Einwirkung magnetischer Kräfte. Sind die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu den Stromlinien, so tritt eine Ablenkung derselben ein, senkrecht zu der Ebene, die durch $H$ und $i$ gelegt wird, und in demselben Sinne wie bei Kathodenstrahlen, d. h. also in dem Sinne, wie es nach

den Theorien der Elektrodynamik für einen aus negativen Teilchen gebildeten Konvektionsstrom der Fall wäre; der experimentelle Nachweis erfolgt mittels der Versuchsanordnung *b*, indem bei Erzeugung eines zur Zeichenebene senkrechten magnetischen Feldes, je nach dem Richtungssinne desselben, entweder $A_1$ oder $A_3$ Ladungen erhalten. Über die Übertragung der bei den gewöhnlichen Kathodenstrahlen angewandten Methoden zur quantitativen Bestimmung der für den Vorgang charakteristischen Größen auf die „lichtelektrischen Kathodenstrahlen" wird später noch die Rede sein. Nach anfänglich negativen Ergebnissen gelang weiterhin auch der Nachweis, daß die lichtelektrischen Kathodenstrahlen unter bestimmten Versuchsbedingungen Lumineszenzwirkungen (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) an geeigneten Substanzen hervorrufen, ferner daß sie in einem gaserfüllten Raume Ionisation des Gases bewirken [Lenard 134, 153]. Mittels einer auf die Beobachtung der Fluoreszenz gegründeten Methode kann auch gezeigt werden, daß elektrische Felder, parallel zur Strahlenrichtung, je nach ihrem Sinne hemmend oder beschleunigend wirken.

Durch die Resultate dieser Versuche ist die Kenntnis der lichtelektrischen Erscheinungen soweit vertieft worden, daß eine einheitliche Theorie derselben und eine systematische Darstellung ermöglicht ist. Der folgende Abschnitt versucht es daher, nach einer kurzen Übersicht über die vorhergegangenen Theorien, vom Grundphänomen der Emission negativer Elektronen durch belichtete Oberflächen ausgehend, eine systematische Darstellung der lichtelektrischen Erscheinungen in ihren Grundzügen zu geben.

## D. Theorie der lichtelektrischen Erscheinungen und quantitative Resultate.

### I. Ältere Theorien.

Bereits auf Grund der Ergebnisse der frühesten Versuche gelangte die Anschauung, daß die lichtelektrischen Erscheinungen, wenigstens die lichtelektrische Zerstreuung und die positive Elektrisierung belichteter Körper, auf Vorgängen konvektiven Charakters beruhen, zu allgemeiner Geltung. Differenzen der Auffassung ergaben sich aber bezüglich der Natur der Träger der Ladung. Für den damaligen Stand der Theorie elektrischer Vorgänge in Gasen kamen hauptsächlich drei Hypothesen in Betracht, nämlich die Träger seien 1. Molekeln des Gases, 2. Partikel (eventuell Molekeln oder Atome) des belichteten Körpers, 3. Ionen des Gases; denn daß zufällige Verunreinigungen des Gases, wie Staub

oder Wasserdampf, die in älteren Theorien für manche Erscheinungen, z. B. die gewöhnliche Zerstreuung, zur Erklärung herangezogen worden waren, bei den lichtelektrischen Erscheinungen eine wesentliche Rolle spielen, war durch zahlreiche experimentelle Ergebnisse von vornherein ziemlich ausgeschlossen.

Die erste Hypothese wurde von v. Hoor [17, 25] in der speziellen Form vertreten, daß an der Oberfläche der lichtempfindlichen Körper kondensierte Gasschichten durch die Belichtung entfernt würden, wobei die freiwerdenden Molekeln eine negative Ladung mit sich führen sollen. Abgesehen davon, daß diese Hypothese von vielen charakteristischen Eigenschaften der lichtelektrischen Erscheinungen keine Rechenschaft gibt, wurde von Righi [29] experimentell gezeigt, daß durch Entfernung kondensierter Gasschichten die Lichtempfindlichkeit einer Oberfläche nicht aufgehoben wird. Allgemeiner als in dieser speziellen Form gehalten, bot die Theorie von den Gasmolekeln als Trägern zwar keine direkt widerlegbaren Annahmen dar, hatte aber auch keine Mittel zur Verfügung, das Verständnis der Erscheinungen zu vertiefen oder heuristisch befruchtend zu wirken.

Die zweite Hypothese, daß eine Art Zerstäubung der belichteten Oberfläche das Grundphänomen sei, wurde zunächst auf Grund der Versuche gebildet, die die Bildung von Kondensationskernen bei der lichtelektrischen Zerstreuung gezeigt hatten [Lenard und Wolf 21]; doch die Versuche von R. Helmholtz und Richarz [39] zeigten, daß diese Annahme nicht zwingend sei, da auch Ionen als Kondensationskerne wirken können; endlich wies Lenard [111] direkt nach, daß bei dem so lichtempfindlichen Natrium nicht *Na*-Atome die Träger des Stromes sein können, da in einer speziellen Versuchsanordnung nach dieser Annahme eine spektralanalytisch mit voller Sicherheit nachweisbare Natriummenge sich auf der Anode hätte abscheiden müssen, während tatsächlich keine Spur der spektralanalytischen *Na*-Reaktion erkennbar war. Die Voraussetzung, daß größere Partikel, nicht Atome, die Träger bilden, ist damit durch einen Schluß a fortiori ausgeschlossen.

Die dritte Hypothese — daß Gasionen die Träger seien — wurde zunächst von Arrhenius [4] in der Weise versucht, daß eine direkte Ionenbildung im Gase durch die Wirkung des Lichtes angenommen wurde; es wurde bereits mehrfach auf jene Eigentümlichkeiten der lichtelektrischen Erscheinungen hingewiesen, die die Annahme einer Volumionisation ausschließen, vielmehr Elektrisierung (Bildung von Ionen eines Vorzeichens) an der lichtempfindlichen Oberfläche zur Erklärung erfordern; es entstand so die Theorie [Elster und Geitel 70:

J. J. Thomson, Electrical Researches, S. 64], daß durch Belichtung eine Doppelschicht an der Oberfläche zerstört würde, deren positive Belegung im Metall, deren negative im Gas liege; hiermit war der unipolare Charakter der lichtelektrischen Zerstreuung, sowie die positive Elektrisierung ungeladener Körper erklärbar.

Hiermit ist der Übergang gegeben zur modernen Theorie, die einerseits die Emission negativer Elektronen seitens des belichteten Körpers als Grundphänomen betrachtet, andererseits über die Natur der Gasionen beträchtlich modifizierte und quantitativ präzisierte Vorstellungen gewonnen hat.

## II. Die Emission negativer Elektronen.

Der Vorgang, welcher lichtelektrischen Erscheinungen zugrunde liegt, die Emission negativ geladener Partikel von der belichteten Oberfläche, ist eindeutig und ausreichend charakterisiert, wenn die Größen:

$$N, \; e, \; m, \; v_0$$

gegeben sind, wobei $N$ die Anzahl, $e$ die Ladung, $m$ die Masse und $v_0$ die Anfangsgeschwindigkeit (nach Größe und Richtung) der Partikeln bezeichnet. Unter der Voraussetzung, daß der belichtete Körper in einem Vakuum sich befindet, kommen dann für die weitere Bewegung der emittierten Partikel nur die Kräfte des elektrischen Feldes als beschleunigende, und die magnetischen Kräfte als ablenkende in Betracht.

Zur Bestimmung der oben genannten Größen an den Ionen, welche die lichtelektrische Zerstreuung in sehr verdünnten Gasen ($p = 0{,}01$ mm $Hg$) vermitteln, hat zunächst J. J. Thomson [109, 110] Versuche angestellt, die einerseits — nach dem Muster der bei den Kathodenstrahlen verwendeten Methoden — $e/m$ liefern, andererseits — nach den auf der Eigenschaft von Ionen, Kondensationskerne zu sein, beruhenden Methoden — direkt die Ladung $e$ ermitteln lassen. Die numerischen Resultate waren: $e/m = 0{,}7 \cdot 10^7$ C.G.S., $e = 7 \cdot 10^{-10}$ stat. E.; es ist also die Ladung von der Größenordnung des „Elementarquantums", die Masse somit von jener Größenordnung, die man den bei den Kathodenstrahlen und $\beta$-Strahlen radioaktiver Substanzen angenommenen „Elektronen" zuschreibt.

Ebenso hat Lenard [111] die bei den Kathodenstrahlen erprobten Methoden zur Bestimmung von $e/m$ und $v$ (vergl. W. Seitz, dieses Jahrbuch 1, 161) angewandt und zwar speziell die Kombination der Formeln:

$$eH = \frac{mv}{R} \text{ und } \frac{m}{2}(v^2 - v_0{}^2) = eV,$$

worin $H$ die magnetische Feldstärke, $R$ der Krümmungsradius, $v$ die Endgeschwindigkeit und $V$ die Potentialdifferenz von Kathode und Anode ist.

Unter Vernachlässigung der Anfangsgeschwindigkeit $v_0$ erhält Lenard die Resultate folgender Tabelle:

| $V$ (Volt) | $e/m$ (C.G.S.) | $v$ (cm/sec) |
|---|---|---|
| 607 | $1{,}17 \cdot 10^7$ | $0{,}12 \cdot 10^{10}$ |
| 4380 | $1{,}12 \cdot 10^7$ | $0{,}32 \cdot 10^{10}$ |
| 12600 | $1{,}18 \cdot 10^7$ | $0{,}54 \cdot 10^{10}$ |

Es ist also auch hier die Übereinstimmung der spezifischen Ladung der Partikeln mit den Elektronen der Kathodenstrahlen der Größenordnung nach vorhanden; die Differenzen werden verschieden aufgefaßt: während im allgemeinen (vergl. z. B. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, 1902, S. 323 und W. Seitz, l. c.) der Kaufmann-Simonsche Wert $e/m = 1{,}86 \cdot 10^7$ als der verläßlichste angesehen wird und die kleinen Werte für die lichtelektrischen Elektronen auf die Beobachtungsfehler bei den hier minder günstigen Versuchsbedingungen zurückgeführt werden, steht J. J. Thomson (Conduction of electricity through gases, 1903, S. 100—102) auf dem entgegengesetzten Standpunkt und hält die kleinen Werte von $e/m$ für die verläßlicheren; jedenfalls liegt derzeit noch kein Grund vor, eine spezifische Verschiedenheit der lichtelektrischen Elektronen von denen anderer Provenienz anzunehmen.

In obiger Berechnung war $v_0$ vernachlässigt; eine provisorische Bestimmung dieser Größe erfolgt aus dem positiven Grenzpotentiale, das die ursprünglich ungeladene bestrahlte Elektrode erreicht; aus der Formel

$$v_0 = \sqrt{2V\frac{e}{m}}$$

ergibt sich durch Einsetzen numerischer Werte ($V$ = zirka 2 Volt) $v_0$ = rund $10^8$ cm/sec, womit zugleich obige Vernachlässigung nachträglich gerechtfertigt erscheint. Aus den bereits früher erwähnten Tatsachen (vergl. Seite 379) folgt, daß die Emission diffus stattfindet; schon aus diesem Grunde allein ist die Annahme, daß ein allen Elektronen gemeinsamer Wert $u_0$ der Normalkomponente existiere, sehr unwahrscheinlich. Genauere Versuche zur Ermittlung des Gesetzes, nach welchem die Werte der Normalkomponente $u_0$ verteilt sind,

wurden von **Lenard** angestellt [134]; die Resultate sind im folgenden kurz zusammengestellt.

**Äußere Geschwindigkeiten.** Statt des direkten Geschwindigkeitswertes $u_0$ sei die der Normalkomponente entsprechende kinetische Energie $\frac{m u_0^2}{2}$ der Betrachtung zugrunde gelegt; $F(V)$ bezeichne die Anzahl der Elektronen, als Bruchteil ihrer Gesamtzahl, deren kinetische Energie $\frac{m u_0^2}{2} > e \cdot V$ ist; es ist dann $F(0) = 1$, $F(\infty) = 0$; ferner gibt $\frac{dF}{dV} dV$ die relative Anzahl an, deren kinetische Energie den Betrag: $e(V \pm \frac{1}{2} dV)$ besitzt. Geht die Emission von einer unendlich großen ebenen Platte $U$ aus, der in beliebiger Entfernung eine parallele Platte $E$ gegenübersteht, so kommen alle emittierten Elektronen an $E$, wenn die Potentialdifferenz zwischen $U$ und $E$ den Wert 0 hat; eine Messung der so übertragenen Ladung gibt direkt $F(0)$. Ist die Potentialdifferenz $V_U - V_E$ positiv (positive Ladung von $U$), so werden die emittierten Elektronen durch die Wirkung des Feldes verzögert und nur jene, deren kinetische Energie größer als $V_U - V_E$ ist, gelangen bis zur Platte $E$; die an $E$ aufgefangene Ladung $i$ ist daher nur von der Potentialdifferenz $V = V_U - V_E$ abhängig und die empirisch zu ermittelnde Funktion $i = f(V)$ ist identisch mit der früher definierten Funktion $F(V)$. Aus den experimentellen Ergebnissen **Lenards** folgt, daß das Verteilungsgesetz etwas mit dem Material der belichteten Oberfläche und mit der Art (d. h. mit der Wellenlänge, aber nicht mit der Intensität) des erregenden Lichtes variiert. Im allgemeinen zeigt sich, daß Normalkomponenten um so häufiger vertreten sind, je kleiner sie sind, und mit wachsenden Werten immer seltener werden, ohne daß ein bestimmter Grenzwert sich angeben läßt; praktisch allerdings sind höhere Werte (bei denen eine Potentialdifferenz von etwa 10 Volt durchlaufen werden kann) nur mehr in zu vernachlässigender Anzahl vorhanden. Numerische Werte sind in folgender Tabelle gegeben, wobei die Lichtquelle Kohlenbogenlicht war.

| Elektrodenmaterial | $C$ | $Pt$ | $Al$ |
|---|---|---|---|
| $u_0 = 0-4 \cdot 10^7$ cm/sec | 93 Proz. | 81 Proz. | 75 Proz. |
| $u_0 = 4-8 \cdot 10^7$ cm/sec | 7 „ | 19 „ | 24 „ |
| $u_0 = 8-12 \cdot 10^7$ cm/sec | 0 „ | 0 „ | 1 „ |

Innere Geschwindigkeiten. Die Annahme, daß durch die Belichtung von der Oberfläche Elektronen mit verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten emittiert werden, führte mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmend zur Folgerung, daß durch verzögernde Kräfte (positive Ladung von $U$) ein Teil, der nur von der Potentialdifferenz $V$ abhängig ist, zurückgetrieben wird, ferner aber — und diese Konsequenz stimmt mit der Erfahrung nicht überein —, daß bei $V = 0$ der volle Betrag des zwischen $U$ und $E$ möglichen Ladungstransportes erreicht sei und beschleunigende Kräfte (negative Ladung von $U$) nur mehr die Geschwindigkeit, nicht aber die Zahl der von $U$ nach $E$ gelangenden Elektronen beeinflussen könnten. Tatsächlich aber nimmt die Stromstärke bei wachsender negativer Ladung von $U$ noch bis zu einem Grenzwerte zu (vergl. Figur 4); dabei ist der weitere Anstieg — von Nebeneinflüssen abgesehen — nicht mehr durch die Potentialdifferenz, sondern durch die Feldstärke eindeutig bestimmt, wie Lenard in derselben Arbeit [134] gezeigt hat. Auch hier ist der Verlauf einigermaßen abhängig von Elektrodenmaterial und Lichtquelle, im allgemeinen aber von der in der Figur 4 dargestellten typischen Form. Eine beschleunigende Feldintensität von zirka 20 Volt/cm genügt, um den Grenzwert (Sättigungsstrom) zu erreichen.

Dieses Verhalten interpretiert Lenard in folgender Weise: es ist zu unterscheiden zwischen „inneren“ und „äußeren“ Anfangsgeschwindigkeiten (bezw. Normalkomponenten) der Elektronen. Durch die Wirkung des Lichtes werden zunächst im Innern (wenn auch nur in einer sehr dünnen Oberflächenschichte) des belichteten Körpers Elektronen frei, deren Anfangsgeschwindigkeit als „innere“ bezeichnet wird; die der Normalkomponente entsprechende kinetische Energie sei mit $P$ bezeichnet; in der Übergangsschichte Körper/Vakuum soll nun ein verzögerndes Kraftfeld vorhanden sein, derart, daß in der Distanz $s$ von der Oberfläche die hemmende Kraft $K = f(s)$ ist; $\int_0^\infty K\,ds = \Pi$ gibt den Energieverlust, den ein Elektron beim Passieren dieser Übergangsschichte erleidet; ist $P < \Pi$ für ein bestimmtes Elektron, so gelangt es überhaupt nicht hinaus; bezeichnet daher $F_1(P)$ die Funktion, welche die relative Verteilung der „inneren“ kinetischen Energien darstellt — ganz analog wie früher $F(V)$ definiert — so ist für den Fall, daß die Platte $U$ positiv oder nicht geladen ist: $F_1(P - \Pi)$ die Zahl der austretenden, $F_1(P - \Pi - V) = F(V)$ die Zahl der $U$ dauernd verlassenden Elektronen. Bei beschleunigender Kraft wird aber noch ein Teil, der von

der Größe dieser Kraft, sowie von der Größe und räumlichen Verteilung der Kraft $K$ abhängt, über die Übergangsschichte hinübergeschafft. Aus dieser Annahme folgt qualitativ die empirisch gefundene Form des Zusammenhanges von Spannung und Stromstärke, wie sie in Figur 4 dargestellt ist, insbesondere das Vorhandensein des eigentümlichen Knickpunktes für $V = 0$. Da aber zunächst sowohl das Kraftgesetz $K = f(s)$ wie das Kraftintegral $\Pi$ unbekannt sind, so ist eine eindeutige Bestimmung der inneren Geschwindigkeiten nicht möglich. Bloß Wahrscheinlichkeitsgründe unter Berücksichtigung anderer Tatsachen lassen sich dafür anführen, daß innere Energien von einem Betrage etwas kleiner als $\Pi$ am häufigsten kleinere und größere Werte in rasch abnehmender Zahl vorhanden sind, und daß $\Pi$ größer als etwa 0,1 bis 0,2 Volt sei. Diese Annahme läßt sich in Einklang bringen mit der Vorstellung, daß die hemmende Kraft $K$ der Übergangsschichte physikalisch als die elektrostatische Anziehung zwischen den emittierten Elektronen und den zurückbleibenden positiven Restladungen (positiven Atomionen) zu deuten sei. Zur Ergänzung der oben angeführten Tabelle seien folgende numerische Werte gegeben:

| | $C$ | $Pt$ | $Al$ |
|---|---|---|---|
| $P < \Pi$ | 28 Proz. | 21 Proz. | 35 Proz. |
| $P > \Pi$ | 72 „ | 80 „ | 65 „ |

Von dem in der zweiten Zeile angegebenen Prozentsatz der Elektronen, die ohne Mitwirkung eines beschleunigenden Feldes die Oberfläche verlassen, gibt dann die frühere Tabelle die Verteilung ihrer Normalkomponenten an.

Die gefundene Form des Verteilungsgesetzes $F_1(P)$ oder $F(V)$ der Normalkomponenten ist nicht vereinbar mit der Annahme eines, allen Elektronen gemeinsamen Anfangswertes der inneren Geschwindigkeit bei gleichmäßiger Verteilung über alle Richtungen des Raumes, ebenso nicht vereinbar mit der Gültigkeit eines dem Maxwellschen entsprechenden Verteilungsgesetzes.

Die Zahl der Elektronen, die austreten, ist bei konstanter Zusammensetzung des wirksamen Lichtes der Lichtintensität direkt proportional [Lenard 134, 153; Ladenburg 150]. Bei blankem Aluminium unter Einwirkung eines ca. 15 mm langen Funkens in ca. 15 cm Distanz ist die Stromdichte von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-10}$ $A/cm^2$ [Lenard 111].

## III. Die lichtelektrischen Ströme in Gasen.

Bisher wurde vorausgesetzt, daß der belichtete Körper sich im Vakuum befinde; wird dieses durch ein Gas ersetzt, so tritt in zweifacher Weise eine Modifikation des Prozesses ein: erstens wirkt das Gas auf die emittierten Elektronen als absorbierendes Medium ein, zweitens tritt unter gewissen, noch zu präzisierenden Bedingungen, eine Ionisation des Gases ein.

Absorption der lichtelektrischen Kathodenstrahlen. Da die Absorptionserscheinungen, die an Kathodenstrahlen im weitesten Sinne des Wortes beobachtet wurden, der Gegenstand eines eigenen Berichtes dieses Jahrbuches werden sollen, will ich mich hier auf die Angabe nur der allerwesentlichsten Tatsachen beschränken und von einer ausführlicheren Wiedergabe der diesbezüglichen Versuchsergebnisse Lenards [153a] absehen. Wie im gesamten Bereiche der bekannten Geschwindigkeitswerte bewegter Elektronen ist auch innerhalb des den speziell lichtelektrischen Kathodenstrahlen zukommenden Intervalles der Parallelismus von Geschwindigkeit und Durchdringungsfähigkeit deutlich ausgeprägt. Um eine Überschlagsberechnung numerisch auszuwertender Probleme zu ermöglichen, ist im folgenden eine gekürzte Tabelle aus Lenards Abhandlung gegeben, in der $v$ die Strahlengeschwindigkeit in cm/sec, $\alpha$ den durch die Formel $J = J_0 e^{-\alpha x}$ definierten, in $cm^{-1}$ gemessenen Absorptionskoeffizienten, d. i. also die reziproke Länge, auf der die Intensität der Strahlung auf zirka 37 % des ursprünglichen Wertes sinkt, bezeichnet. Die für verschiedene Gase angegebenen Werte beziehen sich auf einen Druck von 1 mm $Hg$, bei beliebigem Drucke $p$ kann man in erster Annäherung den Absorptionskoeffizienten $p$ proportional setzen.

| $v$ (cm/sec) | $\alpha$ ($cm^{-1}$) bei 1 mm $Hg$ für | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $H$ | Luft | $Ar$ | $CO_2$ |
| $0{,}011 . 10^{10}$ | 44 | 30 | 28 | 34 |
| $0{,}025 . 10^{10}$ | 15 | 27 | 26 | 32 |
| $0{,}043 . 10^{10}$ | 6 | 21 | 20 | 28 |
| $0{,}15 . 10^{10}$ | 1,2 | 4 | 4,2 | 7 |
| $0{,}30 . 10^{10}$ | 0,2 | 0,85 | 1,3 | 2 |

Ionisation [Lenard 134]. Wie bei anderen ionisierenden Strahlengattungen ist auch bei den lichtelektrischen Kathodenstrahlen Absorption derselben durch ein Gas eine notwendige Bedingung für

Ionisation, da ja diese eine Arbeitsleistung erfordert, welche aus der Energie der Strahlung gedeckt werden muß, aber keine hinreichende, da auch direkte Umwandlung der absorbierten Energie in Wärme stattfinden kann. Zum wirklichen Eintreten einer Ionisation erforderlich ist noch, daß die Geschwindigkeit der Strahlen einen bestimmten Schwellenwert überschreite. Lenard findet, daß dieser Schwellenwert erreicht wird, wenn ein ruhendes Elektron eine Potentialdifferenz von 8,5 bis 11 Volt frei durchläuft, was im Mittel einer Endgeschwindigkeit von zirka $2 \cdot 10^8$ cm/sec entspricht. Übrigens sei hier darauf hingewiesen, daß im allgemeinen die von verschiedenen Autoren nach verschiedenen Methoden bestimmten Werte der „Ionisierungsspannung“ eines Ionentypus derzeit noch beträchtliche Differenzen zeigen.

Die Ionen des lichtelektrischen Stromes. Nur im Vakuum oder bei sehr kleiner Gasdichte spielen die Elektronen, wie sie emittiert werden, eine Rolle als Träger des lichtelektrischen Stromes. In dichteren Gasen werden sie infolge der Absorption an Moleküle oder Molekülaggregate angegliedert und bilden sich so zu negativen „Molionen“ um; wenigstens stimmen die bisher an lichtelektrisch erzeugten Ionen gemessenen Größen mit dieser Auffassung überein. Für die spezifische Geschwindigkeit $c$ der lichtelektrischen Ionen wurde gefunden [vergl. J. Stark, Elektrizität in Gasen, S. 244]: von Buisson [102] nach einer Methode, die auf Messung der Stromdichte $\left(i = n e c \frac{dV}{dx}\right)$ und der Raumdichte der Ladung $\left(n e = \frac{1}{4\pi} \frac{d^2 V}{dx^2}\right)$ beruht, der Wert $c = 2{,}2$ cm/sec für 1 Volt/cm; von Rutherford [103] nach zwei Methoden (mechanische Ablenkung durch transversalen Luftstrom, sowie Anwendung eines elektrischen Wechselfeldes) $c = 1{,}5$, bezw. $1{,}45 \frac{\text{cm}^2}{V \cdot \text{sec}}$; endlich nach einer in Bezug auf den Berechnungsmodus verbesserten Modifikation der Buissonschen Methode [Schweidler 157] von Groselj [158] $c = 1{,}7 \frac{\text{cm}^2}{V \cdot \text{sec}}$. Diese Werte gelten für Luft von 760 mm Druck und sind durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft beeinflußt (bei Rutherford auf trockene Luft bezogen). Ferner hat Rutherford nachgewiesen, daß bis zu 34 mm Druck abwärts die spezifische Geschwindigkeit dem Druck umgekehrt proportional ist. Die angegebenen Werte stimmen der Größenordnung nach mit denen an negativen Molionen anderer Provenienz gefundenen überein [vergl.

J. Stark, l. c. S. 259]. Dasselbe gilt für die von Townsend [123] bestimmten Werte der Diffusionskonstante.

Theorie des lichtelektrischen Stromes. Zu den unter der Einwirkung des Lichtes emittierten Elektronen und aus ihnen entstandenen Molionen können unter günstigen Bedingungen noch im Gase selbst erzeugte Ionen treten; erstens kann der Stoß der Elektronen im Gase neue Ionen bilden, zweitens kann bei sehr hohen Feldstärken auch noch durch den Stoß der negativen oder sogar der positiven Molionen eine Ionisation erfolgen, so daß im allgemeinsten Falle alle bekannten Typen von Gasionen: Elektronen, positive Atomionen, negative und positive Molionen gleichzeitig vorhanden sein können, wobei ihre Erzeugung teils als Elektrisierung des Gases an der Oberfläche des belichteten Körpers, teils als Volumionisation im Innern des Gases stattfindet. Ein derartig komplizierter Vorgang entzieht sich derzeit noch einer exakten theoretischen Behandlung; selbst bei den unter relativ einfachen Verhältnissen auftretenden Erscheinungen sind bisher nur die Grundzüge einer Theorie aufgestellt worden, eine detaillierte Durchführung steht noch aus. Es soll daher an dieser Stelle auch nur eine Andeutung der theoretischen Prinzipien für einige einfachere Formen der lichtelektrischen Entladungsvorgänge gegeben werden.

Falls ein lichtempfindlicher Körper in einem dichteren Gase sich befindet und zunächst ungeladen ist, so wird bei der geringen Geschwindigkeit der ausgesandten Elektronen keine Ionisation im Gase bewirkt; zugleich folgt aus den früher angegebenen Absorptionskoeffizienten, daß die Elektronen bereits innerhalb einer sehr dünnen Schichte gehemmt werden und so zur Ausbildung einer Doppelschichte Veranlassung geben [Lenard 111]; ein stationärer Zustand tritt ein, wenn der Ladungsverlust des Körpers durch Elektronenemission gerade kompensiert wird durch den infolge des elektrischen Feldes dieser Doppelschicht hervorgerufenen Strom entgegengesetzter Richtung [J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases, S. 228]; unter sonst gleichen Umständen wird dieser stationäre Zustand eintreten bei einem bestimmten Werte der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche, also bei bestimmter Ladungsdichte (vergl. S. 375); zugleich ist es begreiflich, daß der stationäre Zustand erst bei höheren Werten der Feldstärke, resp. Ladungsdichte eintritt, wenn ein Teil der Ionen durch einen Luftstrom, wie im Versuche von Bichat und Blondlot [15] mechanisch entfernt wird. Damit ist in rohen Umrissen die Theorie der positiven Elektrisierung durch Belichtung skizziert.

Wenn der belichtete Körper negativ geladen ist, also beschleu-

nigende Kräfte auf die emittierten Elektronen wirken, so kann je nach der Größe dieser Beschleunigung, der Anfangsgeschwindigkeit und Natur und Druck des Gases, entweder wie im früheren Falle bloß eine Umbildung der Elektronen in Molionen oder eine sekundäre Bildung neuer Ionen durch den Stoß der Elektronen eintreten. Da in dichteren Gasen diese Neubildung von Ionen bloß in einer dünnen Gasschichte in unmittelbarer Nähe der belichteten Oberfläche stattfinden kann, so kommen als Träger des Stromes im übrigen Gasraume nur negative Ionen in Betracht — im einen wie im andern Falle —, womit der streng unipolare Charakter der lichtelektrischen Zerstreuung theoretisch begründet ist. Für die quantitativen Beziehungen zwischen Stromstärke und Feldstärke, bezw. Potentialdifferenz der Elektroden, kommt aber die Unterscheidung dieser beiden möglichen Fälle in Betracht; freilich läßt sich in jedem speziellen Falle die Entscheidung nicht mit Sicherheit treffen.

Unter der Voraussetzung, daß keine sekundäre Ionisation stattfinde, entwickelt J. J. Thomson [l. c., S. 228] folgende angenähert gültige Theorie der Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes von der Feldstärke: es bezeichne $N$ die Zahl der pro Flächeneinheit emittierten Elektronen, $i$ die Stromdichte des lichtelektrischen Stromes, $X$ die als konstant vorausgesetzte Feldintensität, $\sigma$ die Zahl pro Volumeinheit im Innern des Gases, $D$ die Diffusionskonstante, $u$ die spezifische Geschwindigkeit der negativen Molionen, die aus den Elektronen entstanden sind, $e$ die Ionenladung; unmittelbar an der Oberfläche wird die pro Volumeinheit vorhandene Ionenzahl längs einer zur Oberfläche senkrechten Strecke von der sehr kleinen Länge $\lambda$ vom Werte 0 bis zu dem dann konstant bleibenden Werte $\sigma$ anwachsen; damit ist ein Strom von der Größe $D\frac{\sigma}{\lambda}e$ zur Oberfläche zurückgegeben. Aus der Bedingung des stationären Zustandes:

$$Ne = \frac{D\sigma e}{\lambda} + i$$

und der leicht verständlichen Formel:

$$i = X\sigma e u$$

folgt dann die Gleichung:

$$i = \frac{e\lambda X u N}{D + \lambda X u}.$$

Diese Gleichung stellt in der Tat das Ansteigen des lichtelektrischen Stromes zu einem Sättigungswerte $eN$ mit der typischen Form des empirisch gefundenen Verlaufes angenähert übereinstimmend dar. Nicht

berücksichtigt ist dabei die Störung des als homogen vorausgesetzten Feldes durch die Ladungen der den Strom übertragenden Ionen, eine Störung, die unter Umständen praktisch merklich werden kann [vergl. Schweidler 157]. Bei sehr hohen Feldintensitäten tritt noch die Ionisierung durch den Stoß der Molionen hinzu und hierauf ist der Verlauf der in Figur 1 gezeichneten Kurve vom Wendepunkt an zurückzuführen; diese theoretische Begründung der von Zendig [97], Kreusler [100], Schweidler [101, 105] und Varley [142] experimentell untersuchten Verhältnisse wurde von Townsend [Phil. Mag. **1**, 198, 1901] und J. Stark [Ann. d. Phys. **8**, 815, 1902] gegeben; auch die Wirkung des Lichtes auf selbständige Entladungen wird auf Ionenstoß zurückgeführt. Von einer ausführlicheren Behandlung der auf Ionenstoß beruhenden Eigentümlichkeiten lichtelektrischer Erscheinungen soll hier abgesehen werden, da hierüber ebenfalls ein separater Bericht in Aussicht steht.

Für eine umfassende Theorie des lichtelektrischen Stromes wäre noch zu berücksichtigen, daß außer der Stärke des elektrischen Feldes für den primären Vorgang die Intensität und Wellenlänge des wirksamen Lichtes, sowie die Natur und Oberflächenbeschaffenheit der belichteten Oberfläche maßgebend sind, für die Bewegung der Ionen im Gasraume und die eventuellen sekundären Ionisierungsprozesse die Natur und der Druck des Gases, wodurch die spezifische Ionengeschwindigkeit, die Diffusionskonstante, die Konstante der Wiedervereinigung der Ionen, sowie das Absorptionsvermögen und die Ionisierbarkeit des Mediums beeinflußt werden.

### IV. Abhängigkeit der Elektronenemission von der Natur der Oberfläche und von der Art der Belichtung.

Die im Abschnitte C, II bereits erwähnten Beziehungen sollen nun präzisiert und durch einige quantitative Angaben erläutert werden. Die Natur und Oberflächenbeschaffenheit der belichteten Oberfläche, sowie die Art (Wellenlänge) des Lichtes beeinflussen direkt den primären Vorgang, die Elektronenemission, es sind aber diese beiden Beziehungen nicht unabhängig voneinander zu behandeln, sondern sie stehen in einem Korrelatverhältnis. Sofern die Wellenlänge des Lichtes von Einfluß ist, soll von „Wirksamkeit" der Strahlengattung $\lambda$, sofern der belichtete Körper von „lichtelektrischer Empfindlichkeit" einer Substanz $A$ die Rede sein; es hat aber die Wirksamkeit einer Strahlengattung nur einen bestimmten Sinn in Bezug auf eine bestimmte Substanz, die Empfindlichkeit nur in Bezug auf eine bestimmte Strahlengattung.

Quantitativ zu definieren wäre die Größe $E_{A,\lambda}$, die Empfindlichkeit

einer Substanz $A$ für Strahlen von der Wellenlänge $\lambda$ oder die Wirksamkeit der Strahlengattung $\lambda$ bezüglich einer Substanz $A$ durch den Ausdruck:

$$E_{A,\lambda} = \frac{Ne}{L},$$

wo $N$ die Zahl der pro Flächeneinheit und Zeiteinheit emittierten Elektronen ist, $L$ die Intensität der Beleuchtung der Fläche durch homogenes Licht ($\lambda$). Es stellt also $E_{A,\lambda}$ die Stromdichte des Sättigungsstromes im Vakuum dar bei einer noch offengelassenen Einheit der Beleuchtung (z. B. 1 *Lux* oder absolut 1 Erg/cm$^2$ sec). Dazu ist aber zu bemerken, daß, wenn in zwei Versuchsanordnungen $E_{A,\lambda} = E'_{A',\lambda'}$ und auch alle übrigen Nebenbedingungen (Spannung, Dimensionen, Beschaffenheit des Gases usw.) identisch sind, die lichtelektrischen Ströme nicht gleich zu sein brauchen, da bei gleichem $E$ die Elektronengeschwindigkeiten verschieden sein können (so daß z. B. im einen Falle noch Ionisation im Gase bewirkt wird, im anderen nicht).

Zu einer absoluten Angabe der Empfindlichkeiten verschiedener Stoffe für verschiedene Wellenlängen liegen bisher gar keine experimentellen Ergebnisse vor; aber auch relative Messungen sind nur selten unter Anwendung halbwegs homogenen Lichtes ausgeführt worden und es ist daher nicht zu verwundern, daß die zahlreichen Arbeiten, die diese Frage betreffen [Hallwachs 3, 19; Stoletow 11, 12; Bichat und Blondlot 14; Elster und Geitel 22, 36, 54, 55, 57, 66, 80, 89, 137; Lampa 47; Branly 40, 59, 72; Cantor 63; Brillouin 94; Knoblauch 106; Benndorf 116; Schweidler 136; Le Bon 143; Ladenburg 150; Nothdurft 162] im großen und ganzen übereinstimmend, doch häufig Differenzen aufweisen, die in erster Linie auf Anwendung verschieden zusammengesetzten Lichtes beruhen dürften. Einige Angaben mehr qualitativen Charakters sind bereits auf Seite 372 enthalten; die ausführlichsten quantitativen Angaben finden sich bei Le Bon [143].[1])

1) Le Bon unterscheidet zwischen „Entladung negativer Körper durch Belichtung" und „Aussendung eines positive Körper entladenden Effluviums durch belichtete ungeladene Körper"; aus der Beschreibung und Abbildung der Versuchsanordnung geht aber unzweifelhaft hervor, daß es sich im zweiten Falle um lichtelektrische Zerstreuung an Körpern handelt, die auf dem Potentiale 0 sind, aber eine negative Influenzladung tragen; zu dem gleichen Schlusse (Identität mit Hallwachseffekt) gelangt auch O. Nothdurft [162] in Bezug auf andere, das „schwarze Licht" behandelnde Arbeiten des Autors. Die im übrigen sehr umfassenden Resultate Le Bons sind daher hier ohne weiteres auf die lichtelektrische Zerstreuung übertragen.

Von seinen Resultaten sei hier angeführt die Verteilung der Wirkung von Sonnenlicht über verschiedene Spektralbezirke bei amalgamiertem Zinn oder bei Aluminium; es entfallen auf das Gebiet

$\lambda > 400\ \mu\mu$ . . . 6% der Gesamtwirkung,
$\lambda = 400$ bis 360 „ . . . 9% „ „
$\lambda = 360$ bis 295 „ . . . 85% „ „

Nach Versuchen von Elster und Geitel [66] ist bei den Alkalimetallen die Verteilung über verschiedene Gebiete des sichtbaren Spektrums durch folgende Zahlen gegeben, denen eine willkürliche, aber den verschiedenen Reihen gemeinsame Einheit zugrunde liegt.

| | *Na* | *K* | *Rb* |
|---|---|---|---|
| Blau | 7,8 | 30 | 87 |
| Gelb | 8,2 | 3,5 | 340 |
| Orange | 3,1 | 2,2 | 182 |
| Rot | 0,2 | 0,1 | 21 |
| Weiß | 22 | 53 | 540 |

Von allgemeinerer Bedeutung sind folgende Resultate.

Für die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Substanz ist eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung, daß das wirksame Licht stark absorbiert wird [Wiedemann und Ebert 7; Stoletow 12; Hallwachs 19]; hierauf beruht z. B. die Unempfindlichkeit von Wasser und die ziemlich bedeutende Empfindlichkeit verschiedener wässriger Lösungen von stark färbenden organischen Verbindungen.

Ein auffallender Parallelismus besteht zwischen der Lichtempfindlichkeit, besonders der gegenüber den relativ längeren Wellen, und dem elektrochemischen Verhalten der Substanzen; so sind die im Tageslichte sehr empfindlichen Metalle *Zn, Al, Mg* zugleich stark elektropositiv in der Spannungsreihe der Metalle; dieser Zusammenhang bildete den Leitgedanken für die Entdeckung der zu noch größeren Wellenlängen sich erstreckenden und zugleich im absoluten Betrage bedeutend gesteigerten Empfindlichkeit der noch elektropositiveren Alkalimetalle [Elster und Geitel 57]. Weitere Beiträge zur Bestätigung dieser Tatsache liefern die Beobachtungen Wulfs [135], daß Platin, durch elektrolytisch hervorgerufene Beladung mit Wasserstoff elektropositiver gemacht, zugleich merklich lichtempfindlicher wird; analoge Resultate erhielt auch Nothdurft [162] an Platinmohr und Ruß bei Okklusion von Wasserstoff und Flammengasen.

Es ist bekannt, daß auch für die Größe des „normalen Kathoden-

falles" ein ähnlicher Parallelismus besteht [K. Mey, Ann. d. Phys. **11**. 145, 1903]; inwieweit die beiden Erscheinungen miteinander zusammenhängen, läßt sich noch nicht mit Sicherheit feststellen.

Keine merkliche Beziehung besteht zwischen der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer Substanz und ihrer Fähigkeit zu fluoreszieren [Schmidt 99]. Neben der chemischen Natur eines Körpers ist auch seine Oberflächenbeschaffenheit (und zwar abgesehen von Vorgängen, die wie Oxydation u. dergl. eben auf jene zurückzuführen sind) von Einfluß auf die Empfindlichkeit. Zum Teil besteht hier ein Zusammenhang mit Prozessen, die als „Variationen der Empfindlichkeit" im nächsten Abschnitt behandelt sind; daneben aber ist auch einfach die Struktur der Oberflächenschicht, wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Absorption des Lichtes, maßgebend; so steigt der an einer Metallplatte (*Zn*, Stahl, Magnalium) im Vakuum beobachtete lichtelektrische Strom auf das 1,5 bis 4fache, wenn eine frisch abgeschmirgelte Oberfläche durch eine auf Hochglanz polierte ersetzt wird [Ladenburg 150].

In manchen Fällen ist von bedeutendem Einflusse die Orientierung der Lichtvektoren zur belichteten Oberfläche, also der Polarisationszustand und der Einfallswinkel des wirksamen Lichtes. Umfassende Versuche wurden hierüber von Elster und Geitel [67, 70, 71, 88] unter Anwendung linear polarisierten Lichtes an einer flüssigen Natrium-Kaliumlegierung, sowie an Amalgamen von Rubidium und Caesium vorgenommen. Bezeichnet $\alpha$ den Winkel zwischen der Ebene der „Fresnelschen" (elektrischen) Schwingungen und der Einfallsebene des wirksamen Lichtes, so läßt sich der dadurch hervorgerufene lichtelektrische Strom in der Form darstellen:

$$i = A \cos^2 \alpha + B \sin^2 \alpha,$$

d. h. additiv zusammensetzen aus zwei Bestandteilen, von denen der eine ($A \cos^2 \alpha$) den zur Einfallsebene parallelen, also eine zur belichteten Oberfläche normale Komponente besitzenden Schwingungen zukommt, der andere ($B \sin^2 \alpha$) den zur Einfallsebene senkrechten, also zur Oberfläche parallelen Schwingungen. Die beiden Koeffizienten $A$ und $B$ sind Funktionen des Einfallswinkels $\varphi$ und zwar gilt zunächst für die *Na*-*K*-Legierung: $A$ ist klein für $\varphi = 0$ (senkrechte Incidenz), wächst zu einem Maximum bei zirka $\varphi = 60^0$ und nimmt zu verschwindenden Werten ab bei $\varphi = 90^0$: $B$ ist für $\varphi = 0$ mit $A_0$ identisch — was schon aus geometrischen Gründen selbstverständlich ist — und nimmt mit wachsendem $\varphi$ durchweg ab (vergl. Figur 5).

Analog ist der Verlauf bei den Amalgamen von *Rb* und *Cs*, nur daß hier das Maximum von $A$ einem Einfallswinkel von zirka 75° entspricht. Dabei ist ausdrücklich zu bemerken, daß die Werte von $i$ auf gleiche Beleuchtung und Fläche, oder in andern Worten, auf gleiche Lichtmengen bezogen sind, so daß der Einfluß des Einfallswinkels auf die Beleuchtung bereits eliminiert ist. Auch diese Erscheinung steht in naher Beziehung zur Absorption des Lichtes, wie Elster und Geitel gezeigt haben [88] durch Berechnung der Absorption aus den optischen Konstanten der belichteten Substanzen. Die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten $a$ und $b$ vom Einfallswinkel ist ebenfalls in der Figur eingezeichnet. Es ergibt sich eine ungefähre Proportionalität von $B_\varphi$ und

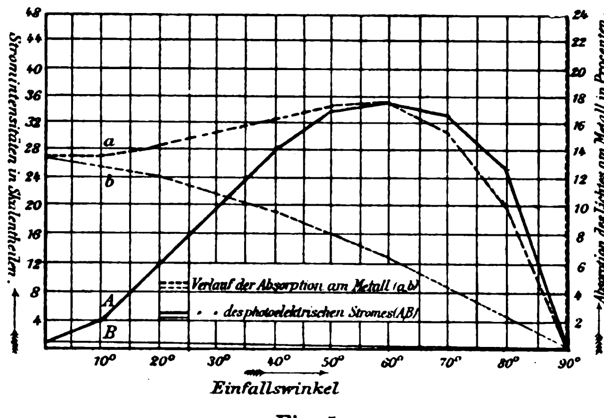



Fig. 5.

$b_\varphi$ einerseits, von $(A_\varphi - A_0 \cos^2 \varphi)$ und $(a_\varphi - a_0 \cos^2 \varphi)$ andererseits, wie eine spezielle Berechnung und graphische Darstellung [vide Originalarbeit 88, auch J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases, S. 237] des letzteren Ausdruckes zeigt. Diese Resultate können auch in der Form ausgesprochen werden: Der an Alkalimetallen durch Belichtung hervorgerufene lichtelektrische Strom ist der absorbierten Lichtmenge angenähert proportional; der Proportionalitätsfaktor ist aber verschieden für die zur belichteten Oberfläche parallele Komponente des elektrischen Lichtvektors und die zur Oberfläche senkrechte, und zwar im ersten Falle klein, im zweiten Falle groß.

Im Gegensatze zu diesen an Alkalimetallen und mit langwelligem (sichtbarem) Lichte erhaltenen Resultaten ergab sich bei der Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf im Vakuum befindliche Körper kein Einfluß des Polarisationszustandes und des Einfallswinkels auf die Intensität

des ausgelösten Stromes [Lenard 134, Ladenburg 150]. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich durch die von Ladenburg nachgewiesene Tatsache, daß das wirksame Licht ($\lambda$ = zirka 220 $\mu\mu$) bis zu einer Tiefe von ungefähr dem 8fachen seiner Wellenlänge in das Metall eindringe, wobei natürlich eine vollkommene Depolarisation und diffuse Zerstreuung eintritt, also die Absorption von der ursprünglichen Orientierung der Schwingungen unabhängig wird. Übrigens scheint es dem Referenten, daß Ladenburg die Genauigkeit seiner Messungen unterschätzt und daß die Tabelle [vide Originalarbeit 150, S. 573] ein zwar schwach ausgeprägtes, aber immerhin merkliches Maximum für einen Einfallswinkel von $55^0$—$70^0$ erkennen läßt.

Über den Vorgang, der bei durch Belichtung bewirkter Elektronenemission im Körper stattfindet, kann man sich auf Grund der in diesem Abschnitte behandelten Versuchsergebnisse folgende allgemeine Vorstellung bilden: die Emission der Elektronen ist bedingt durch eine Resonanzerscheinung, die — als solche mit starker Absorption des wirksamen Lichtes notwendig verknüpft — noch eine spezielle, einem „abgestimmt sein" vergleichbare Korrelatbeziehung zwischen der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und gewissen Materialkonstanten des „lichtempfindlichen" Körpers zur Voraussetzung hat — ein Gedanke der bereits in einem frühen Stadium der Erforschung lichtelektrischer Phänomene von Wiedemann und Ebert [7] ausgesprochen wurde. Lenard [134] bringt Gründe für die Annahme vor, daß nicht die gesamte kinetische Energie des freigewordenen Elektrons der absorbierten Lichtmenge entnommen, sondern daß sie zum größten Teil bereits intramolekular vorhanden sei und somit das Licht nur auslösend wirke.

## V. Variationen der lichtelektrischen Empfindlichkeit.

Einige Prozesse, die mit einer nachweisbaren chemischen Veränderung nicht verbunden sind, bewirken Variationen der lichtelektrischen Empfindlichkeit eines gegebenen Materiales. Daß Metalle, insbesondere die für relativ langwelliges Licht empfindlichen, wie *Zn*, *Al*, *Mg*, unmittelbar nach Herstellung einer frischen Oberfläche (durch Abschmirgeln, Amalgamieren) bedeutend lichtempfindlicher sind als einige Zeit später, ist fast so lange bekannt als die Tatsache der lichtelektrischen Zerstreuung selbst; diese Erscheinung wurde gewöhnlich auf Oxydation zurückgeführt, obwohl bereits Hallwachs [19] wenigstens für einige spezielle Fälle die Unhaltbarkeit dieser Erklärung nachwies. Neben der Verringerung der Empfindlichkeit treten häufig auch Steigerungen derselben auf, wenn das Metall unter bestimmten Bedingungen aufge-

hoben wird [v. Hoor 17, 25]. Kreusler [100, 127] zeigte, daß die „Ermüdung“, wie er die zeitliche Abnahme der Empfindlichkeit nannte, durch die Belichtung hervorgerufen werde, im Dunkeln aber nicht stattfinde. Buisson [120, 128] erhielt neben Bestätigung dieser Tatsache noch das Resultat, daß im Dunkeln ein Wiederansteigen der durch Belichtung herabgesetzten Empfindlichkeit erfolge und daß analog eine frisch hergestellte, nicht durch Belichtung ermüdete Oberfläche durch längeres Liegen im Dunkeln eine ihren Anfangswert übersteigende Empfindlichkeit erlange. Für diese beiden Vorgänge will ich in Analogie mit dem Ausdrucke „Ermüdung“ die Bezeichnungen „Erholung“ und „Kräftigung“ gebrauchen. Schweidler [149] erhielt an *Zn*, *Al*, *Mg* und Magnalium folgende Resultate: die Ermüdung wird hauptsächlich durch kurzwelliges Licht bewirkt; die Ermüdung erfolgt in gleichem Grade bei positiver oder negativer Ladung des belichteten Metalles, ist also durch die Belichtung als solche, nicht durch den mit ihr verbundenen Entladungsvorgang bedingt; der Prozeß der Erholung ist keine Rückbildung der durch Belichtung bewirkten Ermüdung, sondern so wie die Kräftigung ein vom Lichte unabhängig verlaufender Prozeß, der sich im Lichte der Ermüdung superponiert, im Dunkeln allein zur Geltung kommt; der Prozeß der Erholung und Kräftigung ist am stärksten an frischen Oberflächen, gar nicht an alten konstatierbar; die Empfindlichkeit einer Substanz gegenüber langwelligem Lichte wird nach beiden Richtungen hin (Ermüdung, Erholung) stärker variiert als die Empfindlichkeit gegenüber kurzwelligem Lichte; dieses letzte Resultat wurde auch von Nothdurft [162] bestätigt.

Auch im Vakuum konnten Ermüdungserscheinungen beobachtet werden [Ladenburg 150, Lenard 153], dagegen nicht an Kaliumzellen [Schweidler 136].

Von den bisherigen Ergebnissen wesentlich abweichende, erhielt in letzter Zeit Hallwachs [160]. Zunächst erweist sich als für die Ermüdung ausschlaggebend die Größe des Luftraumes, in dem die zu prüfende Substanz aufgehoben wird; in großen Räumen findet eine relativ rasche, in kleinen Gefäßen eine langsame Ermüdung statt („Gefäßeinfluß“); die Ermüdung beruht nicht, wie neuerlich gezeigt wird, auf Oxydation, ist unbeeinflußt durch elektrische Kräfte, und auch nicht von der Belichtung abhängig; die Ermüdung wird durch gewisse in der den Körper umgebenden Atmosphäre vorhandene Stoffe bewirkt und zwar sind ermüdend wirksam: Wasserdampf in geringem Maße, stärker Holzteer, sehr stark $NH_3$: am stärksten aber und in einer Weise, die die Details der Ermüdungserscheinungen in gewöhnlicher

Luft erklären lässt, wirkte Ozon. Auf die Wirkung des Ozons führt daher Hallwachs den Hauptbetrag der von ihm unter Anwendung von Kohlenbogenlicht an *Cu*, $Cu_2O$, *CuO*, *Pt*, Fuchsinlösung, *Zn* und Stahl beobachteten Ermüdungserscheinungen zurück.

Auf die Empfindlichkeit wirken ferner verschiedene Prozesse (vorübergehende Erwärmung, Abspülen in diversen Flüssigkeiten) ein und zwar in dem Sinne, sie zu verringern [v. Hoor 17, 25; Schweidler 149].

Über die Abhängigkeit von der Temperatur ist das Wesentlichste der erhaltenen Resultate bereits auf Seite 374 besprochen.

Für die Erklärung der Empfindlichkeitsvariationen von Bedeutung ist die Beobachtung Buissons [120, 128], daß die Kontaktpotentialdifferenz eines Metalles durch Belichtung verändert wird und zwar von einem Teile des Spektrums (bis zirka $\lambda = 310\ \mu\mu$) derart, daß das Metall elektronegativer wird. Für $\lambda < 310\ \mu\mu$ tritt bei Zink eine Umkehrung ein.

Die Erscheinungen der Variationen der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch äußere, mit einer chemischen Veränderung nicht verbundene Einwirkungen sind noch zu wenig aufgeklärt, um eine einheitliche theoretische Darstellung zuzulassen. In manchen Fällen, besonders bei den Ermüdungsvorgängen im Vakuum, mag eine einfache Strukturänderung der Oberfläche durch Belichtung, eine Korrosion, die ja an blanken Flächen tatsächlich beobachtbar ist, die Ursache sein. Für die Ermüdung in dichteren Gasen weist Lenard [134] daraufhin, daß die durch die Absorption der Elektronen entstehende Doppelschichte (vergl. Seite 389) durch ihr elektrisches Feld den Austritt weiterer Elektronen hemmend beeinflussen müsse. Unter Hinweis auf die eben erwähnten Beobachtungen Buissons hat Schweidler [149] die Annahme als möglich hingestellt, daß Doppelschichten entgegengesetzten Vorzeichens, die sich an einer frisch hergestellten Oberfläche allmählich ausbilden, den Erholungs- und Kräftigungsvorgängen zugrunde liegen. Auch Hallwachs [160] steht einer kontaktelektrischen Deutung zwar reserviert, aber nicht ablehnend gegenüber; die Versuche Wulfs [135] und Nothdurfts [162] (vergl. Seite 393) würden dann in naher Beziehung zu den Variationen der Empfindlichkeit stehen.

Hiernach kann man etwa zusammenfassend sagen: alle Prozesse, welche eine Doppelschichte an der Oberfläche eines lichtempfindlichen Körpers erzeugen oder verändern, bewirken eine Erhöhung oder Verminderung der Empfindlichkeit je nach dem Sinne des erzeugten elektrischen Feldes innerhalb der Doppelschichte. Daneben können aber

auch noch Prozesse anderer Natur, die z. B. die Absorption der Oberflächenschichte beeinflussen, mitwirken. Eine genaue Darstellung der Variationsvorgänge erfordert noch eine Erweiterung und Vertiefung der experimentellen Ergebnisse.

## E. Schluß.

Wenn Heinrich Hertz, der Entdecker der lichtelektrischen Erscheinungen, sieben Jahre später in der Einleitung zu den „Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft“ (1894) sagen konnte: „Durch die Arbeiten einer ganzen Reihe von Forschern ist die genauere Kenntnis dieser Erscheinung selbst ungemein gefördert; die Mechanik derselben hat sich freilich dem Verständnis noch nicht völlig erschlossen“, wenn dieser Ausspruch selbst noch einige Jahre später seine Berechtigung nicht verloren hatte, so war die außerordentlich intensive Bearbeitung, die dieses so spezielle Gebiet der Physik erfahren hat, schließlich doch von noch reicherem Erfolge gekrönt: in den Grundzügen ist die wirre Verknüpfung der primären Vorgänge mit den sekundären Folgeerscheinungen durchschaut, das Spiel der ineinandergreifenden Teilbedingungen verständlich geworden. Nun kann wenigstens das Gerüst für eine Theorie der lichtelektrischen Erscheinungen aufgebaut werden.

In kürzester Zusammenfassung sind die bisher erhaltenen Resultate:

Mit der Absorption des Lichtes in der Oberflächenschichte eines festen oder flüssigen Körpers ist ein resonanzartiger Vorgang verbunden, der negative Elektronen unter Mitwirkung ihrer schon vorher vorhandenen intramolekularen Energie mit nach Richtung und Größe unregelmäßig verteilten Werten der Geschwindigkeit in Freiheit setzt: noch nicht völlig geklärte Wirkungen an der Oberfläche beeinflussen teils hindernd, teils fördernd den Austritt der Elektronen aus dem belichteten Körper.

Die Bewegung der ausgetretenen Elektronen im Vakuum ist als Trägheitsbewegung oder als eine durch elektrische und magnetische Kräfte beeinflußte, nach den Gesetzen der Mechanik und Elektrodynamik prinzipiell übersehbar. Komplikationen treten ein beim Austritt in einen gaserfüllten Raum, indem neben Umbildung der Elektronen zu negativen Molionen eventuell (bei hinreichenden Geschwindigkeiten) im Gase Ionisation durch Ionenstoß, sei es Stoß der Elektronen oder der Molionen stattfindet.

Für einen weiteren Ausbau der Theorie wären vor allem ver-

gleichende quantitative Bestimmungen über den Zusammenhang der Elektronenemission bezüglich Zahl und Anfangsgeschwindigkeit mit der Wellenlänge des Lichtes bei homogener Beleuchtung und mit der chemischen Natur des belichteten Körpers wichtig; die Aufklärung der Vorgänge, die als Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit in lichtelektrischer und in anderer Beziehung auftreten, wäre eine hierbei zu lösende Vorfrage.

Für die Erscheinungen, die auf Bewegung der emittierten Elektronen und der daraus entstandenen Molionen in einem Gase beruhen, wären in manchen Punkten quantitative Untersuchungen wünschenswert, deren Resultate die bisher vorliegenden an Genauigkeit übertreffen.

(Eingegangen 2. Dezember 1904.)

# Zur Theorie der kontinuierlichen Spektra.

Von **M. Laue.**

Literatur.

Corbino, Compt. rend. **133**, 412, 1901.
M. E. Carvallo, Compt. rend. **130**, 73 u. 401, 1900.
Ch. Fabry, Compt. rend. **133**, 238, 1900.
Godfrey, Phil. Trans. **195**, 329, 1901.
A. Gouy, Journ. d. Phys. (2) **5**, 354, 1886; Compt. rend. **120**, 915, 1895; Compt. rend. **130**, 241 u. 560, 1900.
F. Lippich, Wied. Ann. **12**, 380, 1881.
M. Planck, Ann. d. Phys. **1**, 69, 1900; **7**, 390, 1902.
H, Poincaré, Compt. rend. **120**, 757, 1895.
Rayleigh, Phil. Mag. (5) **27**, 463, 1889; Encyclopaedia Britannica „Wave-theorie" 7.
A. Schuster, Phil. Mag. (5) **37**, 509, 1894; Compt. rend. **120**, 987, 1895.
C. H. Wind, Phys. Zeitschr. **2**, 189, 1900.

In Folgendem soll eine Zusammenstellung der hauptsächlich von Gouy, Rayleigh, Schuster, Wind und Planck über dies Thema entwickelten Gedankengänge gegeben werden.

Eine Reihe von Beobachtungstatsachen zeigt, daß selbst bei dem homogensten, in der Natur vorkommenden Licht der Strahlungsvorgang kein so einfacher, geordneter ist, wie etwa das Tönen einer Stimmgabel. Dazu gehört u. a. das Mißlingen aller Interferenzversuche mit Licht zweier verschiedener Quellen. Das zeigt auch die Tatsache, daß das

natürliche Licht meist unpolarisiert ist.[1]) Fresnel wurde dadurch zu der Vorstellung geführt, daß die Folge regelmäßiger Sinusschwingungen, welches jedes lichterregende Teilchen — um modern zu reden, jedes schwingende Elektron — ausführt, in Intervallen, welche klein sind gegen die Zeit einer optischen Beobachtung, aber groß gegen die Schwingungsperiode, von Bewegungsantrieben unterbrochen wird, die dazu dienen, dem Elektron die durch die Schwingungen ausgestrahlte Energie wieder zu ersetzen. Nehmen wir weiter an, daß dieser Vorgang in allen Einzelheiten, der Größe der Intervalle und den Schwingungszuständen vor und nach dem Stoß, völlig unregelmäßig, nur durch Wahrscheinlichkeitsgesetze bestimmt ist, so müssen in der Tat bei der Interferenz von Lichtwellen, welche verschiedenen Lichtquellen entstammen, die auftretenden Interferenzstreifen so oft und unregelmäßig ihre Lage ändern, daß sie sich unserer Wahrnehmung entziehen; und obwohl sich in jedem Moment eine bestimmte Schwingungsellipse für das Licht angeben läßt, wird es für die Zeit einer Beobachtung wegen der schnellen Veränderlichkeit der Schwingungsellipse nach Größe und Lage den Eindruck unpolarisierten Lichtes machen.

Aus dieser Anschauung ergeben sich auch die bekannten Schlüsse auf die Begrenzung der Interferenzfähigkeit des Lichtes feiner Spektrallinien durch die Stöße. Bis in die neueste Zeit hat man ja versucht, auf Grund von Beobachtungen über die Interferenzfähigkeit Rückschlüsse auf die Zeit, welche durchschnittlich zwischen ihnen vergeht, zu ziehen. Und doch kann man so nur eine untere Grenze dafür finden; denn auch die Dämpfung der Schwingungen und das gleichzeitige Auftreten von Schwingungen nicht genau gleicher Periode setzen die Interferenzfähigkeit herab.

Das letztere macht sich noch viel störender geltend, wenn es sich nicht um Spektrallinien, sondern um kontinuierliche Spektren handelt. Diese ergeben deswegen auch nur bei geringem Gangunterschied Interferenzstreifen. Fizeau und Foucault suchten nun durch spektrale Zerlegung des Lichtes nach dem Durchgang durch den Interferenzapparat diese Störung zu beseitigen. Man erhält so ein von dunklen Streifen durchzogenes, kanelliertes Spektrum; dies zeigt, daß die Intensität jedes seiner Bestandteile bei der Interferenz so verändert wird, wie wenn er allein existierte. So lag es nahe, die Fresnelschen Vorstellungen auch auf kontinuierliche Spektra zu übertragen, nur mit der Abänderung, daß in den Lichtzentren nicht nur Schwingungen von an-

1) F. Lippich, Wied. Ann. **12**, 380, 1881.

genähert gleicher Periode auftreten, sondern daß alle im Spektrum vorkommenden Perioden auch in ihnen vertreten sind.

Dann aber war zu erwarten, daß ebenso wie bei den Spektrallinien bei der Vergrößerung des Gangunterschiedes die Interferenzerscheinung undeutlich würde, schließlich ganz verschwände. Das Experiment bestätigte dies. So glaubten Fizeau und Foucault experimentell dargetan zu haben, daß dem natürlichen Licht eine gewisse, wenn auch beschränkte Regelmäßigkeit zukommt, auch wenn dasselbe ein kontinuierliches Spektrum besitzt.

Das Charakteristische an dieser Anschauung ist, daß sie auf die Mechanik des Leuchtprozesses zurückgreift. Und doch läßt sich, wenigstens in einem Spezialfall, ein von Planck[1]) herrührender Einwand gegen die Zweckmäßigkeit dieses Verfahrens geltend machen. Nach dem bekannten Kirchhoffschen Satz ist die Strahlung in einem von gleichtemperierten Körpern umgebenen Hohlraum nur von der Temperatur abhängig, also gänzlich unabhängig von den spezifischen Eigenschaften der begrenzenden Körper. Der Leuchtvorgang ist doch aber in verschiedenen Körpern sicherlich verschieden. Was erfährt man also über die Eigenart der Hohlraumstrahlung, wenn man von der Mechanik der Lichterregung ausgeht?

Handelt es sich um Spektrallinien, so fällt dieser Einwand fort, da ja diese für den sie aussendenden Stoff durchaus charakteristisch sind. Wir wollen aber einmal nach dem Vorgang von Gouy[2]) überlegen, wie die theoretische Optik auszugestalten wäre, wenn man die Fresnelschen Vorstellungen zugrunde legen wollte.

Die Differentialgleichungen der Optik sind linear. Sie gehen in algebraische Gleichungen über, wenn der Vorgang eine reine, d. h. zeitlich unbegrenzte Sinusschwingung darstellt. Ihre Integration für zeitlich beschränkte, gedämpfte Schwingungen ist ein ungleich schwierigeres Problem, welches bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt ist.[3]) Aber selbst wenn wir dies gelöst haben, sind wir noch nicht am Ziel; man muß vielmehr noch durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen das Zufällige, das aus jener Regellosigkeit in der Bewegung der Lichtzentren stammt, eliminieren und zu den beobachteten Mittelwerten übergehen.

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 7, 290, 1902.

2) A. Gouy, Journ. d. Phys. (2) 5, 354, 1886.

3) Siehe W. Voigt, Über die Änderung der Schwingungsform des Lichts beim Fortschreiten in einem dispergierenden und absorbierenden Mittel. Ann. d. Physik u. Chemie. 68, 598, 1899 und Ann. d. Phys. 4, 203, 1901.

Ferner setzt man bei der Anwendung der Fresnelschen Vorstellungen stets voraus, daß die Wellenform am Beobachtungsort ein getreues Abbild der erregenden Schwingung ist. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Fortpflanzung nach der sogenannten Wellengleichung vor sich geht; denn nur diese Differentialgleichung ergibt keine Veränderung der Form bei dem Fortschreiten der Wellen; sie gilt aber in Strenge nur für den leeren Raum, denn von der bei aller Materie beobachteten Absorption und Dispersion gibt sie keine Rechenschaft.[1] Nur in dem Fall, daß das Licht keine ponderable Materie durchdringt, ist man also zur Anwendung der Fresnelschen Betrachtungsweise in Strenge berechtigt.

Allen diesen Schwierigkeiten entgeht man, wenn man die Lichtwelle als aus einander überlagernden Sinusschwingungen resultierend betrachtet. Beschränken wir uns auf linear polarisiertes Licht. Bei solchem können wir nach einem auf Fourier zurückführenden Satz den Lichtvektor, eine beliebige Funktion der Zeit,

$$f(t) = \int_0^\infty d\nu\, C_\nu \cos(2\pi\nu t - \vartheta_\nu)$$

setzen, wenn

$$C_\nu \cos\vartheta_\nu = 2\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)\cos 2\pi\nu\tau\, d\tau,$$

$$C_\nu \sin\vartheta_\nu = 2\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)\sin 2\pi\nu\tau\, d\tau \qquad 1)$$

ist. Die mathematischen Bedingungen, an welche dieser Satz geknüpft ist, können wir in der Physik stets als erfüllt ansehen. Bei nicht polarisiertem Licht hätten wir nur noch für die zweite Komponente des Lichtvektors einen entsprechenden Ansatz zu machen. Wie schon oben erwähnt, führt die Lösung der linearen Differentialgleichungen der Optik für Sinusschwingungen auf algebraische Gleichungen, und da man bei solchen Differentialgleichungen durch Addition von Lösungen immer wieder eine Lösung erhält, so ist hiermit das Schema für die Lösung des allgemeinen Problems gegeben.

Häufig wird an Stelle des Fourierschen Doppelintegrals eine Fouriersche Reihe zur Darstellung des Lichtvektors benutzt. Die Formel

1) W. Voigt l. c.

$$\left.\begin{aligned} f(t) &= \sum_1^\infty C_n \cos\left(2\pi\tau n \frac{t}{\tau} - \vartheta_n\right), \\ \text{wobei} \\ C_n \cos\vartheta_n &= \frac{2}{T}\int_0^T f(\tau)\cos 2\pi n \frac{\tau}{T}\,d\tau \\ C_n \sin\vartheta_n &= \frac{2}{T}\int_0^T f(\tau)\sin 2\pi n \frac{\tau}{T}\,d\tau \end{aligned}\right\} \quad 2)$$

ist (das Glied $C_0 = \frac{1}{T}\int_0^T f(\tau)\,d\tau$, der Mittelwert von $f(t)$ während der Zeit $T$ verschwindet, wenn nur $T$ groß genug gegen die Periode der Lichtschwingungen ist) gilt aber nur für die Zeit von $t = 0$ bis $t = T$. Auch hier darf eigentlich nicht jede Partialschwingung so behandelt werden, wie wenn sie zeitlich unbegrenzt wäre, aber da der Zustand vor $t = 0$ an Einfluß allmählich verliert, wird dieser nur für einen kleinen Teil der Zeit, für welche unsere Formel gilt, in Frage kommen, wenn wir $T$ hinreichend groß gewählt haben. Mit dieser Einschränkung leistet die Fouriersche Reihe dasselbe, wie das Doppelintegral; auch das letztere wird von manchen Autoren so angewandt, daß es die Wellenform nur für eine begrenzte Zeit darstellt, indem man sich klar macht, daß, was außerhalb eines gewissen Intervalls geschieht, ohne merklichen Einfluß sein muß.

Man sieht, dies Verfahren steht mit den Fresnelschen Vorstellungen nicht in Widerspruch, da wir jede Wellenform so darstellen können, wenn wir den $C_\nu$ und $\vartheta_\nu$ die entsprechenden speziellen Werte geben. Es ist aber allgemeiner, und darin liegt ein Vorzug. Denn wie wir im Folgendem zeigen wollen, enthält die Fresnelsche Vorstellungsart vieles, was zur Erklärung der hier besprochenen Beobachtungstatsachen überflüssig ist.

Fresnel führt das Aufhören der Interferenzfähigkeit auf die unregelmäßigen Unterbrechungen der Schwingungen, die Dämpfung und das gleichzeitige Auftreten von Schwingungen mit verschiedener Periode zurück. Stellen wir uns die Welle als Summe reiner Sinusschwingungen vor, so fallen die beiden ersten Ursachen fort, die Breite der Spektrallinien, oder genauer die Intensitätsverteilung in ihnen, bestimmt allein die Grenze der Interferenzfähigkeit des Lichtes. Besonders verdanken wir

A. A. Michelson[1]) eingehende Untersuchungen darüber, wie die Sichtbarkeit der Interferenzstreifen von dem Gangunterschied und der Intensitätsverteilung abhängt. Und die Theorie des Versuchs von Fizeau und Foucault läßt sich folgendermaßen geben. Interferieren zwei Wellen mit der Verzögerung $u$ gegeneinander, so werden alle Partialschwingungen ausgelöscht, für welche gilt $u\nu = h - \frac{1}{2}$, wobei $\nu$ die Schwingungszahl eine ganze Zahl sein soll. Es wird also auch ausgelöscht die Partialschwingung von der Schwingungszahl

$$\nu' = \frac{h + {}^1\!/_2}{u}.$$

Es folgt mithin für den Unterschied der Schwingungszahlen zweier benachbarter dunkler Streifen im kanellierten Spektrum:

$$\frac{\nu' - \nu}{\nu} = \frac{1}{h - {}^1\!/_2} = \frac{1}{u\nu}.$$

Nun trennt ein Gitter von $p$-Strichen im Spektrum von der Ordnungszahl $m$ zwei Schwingungen, wenn für ihre Schwingungszahlen gilt:

$$\frac{\nu' - \nu}{\nu} > \frac{1}{pm}.$$

Demnach muß

$$u\nu < pm$$

sein, wenn noch dunkle Streifen im Spektrum sichtbar sein sollen; es kommt bei diesem Versuch also allein auf das Verhältnis der Verzögerung zum Auflösungsvermögen an, und wir können aus ihm nichts über die Konstitution des Lichtes erfahren; denn diese Theorie gilt, welche Werte auch die Größen $C_\nu$ und $\vartheta_\nu$ haben mögen. Auch eine Annahme über Unordnung in der Lichtbewegung, auf deren Notwendigkeit wir oben hinwiesen, haben wir hier nicht verwandt; doch werden wir weiter unten darauf zurückkommen. Und was hier für das Gitter gezeigt wurde, gilt natürlich ebenso für jeden anderen Spektralapparat.

Daß in der Tat jede Anschauung über die Konstitution des Lichtes sich mit diesem Versuch verträgt, hat Schuster[2]) an folgendem Beispiel gezeigt. Er denkt sich die Lichtwelle als eine ungeordnete Folge sehr kurzer Impulse. Diese Auffassung hat noch nachträglich ein besonderes Interesse dadurch erhalten, daß nach der zuerst wohl von Wiechert und Stokes ausgesprochenen Idee die Röntgenstrahlen eine Folge solcher

1) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) **31**, 338, 1891; **34**, 280, 1892; Journ. d. Phys. (3) **3**, 5 1894.

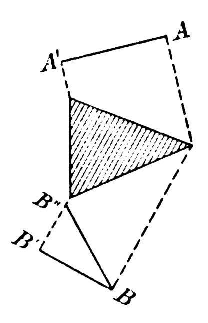
2) A. Schuster, Phil. Mag. (5) **37**, 509, 1894.

Impulse sind, welche beim Anprall der sich im Kathodenstrahl bewegenden Elektronen gegen die Antikathode entstehen.

Als Spektroskop denken wir uns zunächst wieder ein Gitter angewandt. Zu der Stelle, wo Licht von der Schwingungszahl $\nu$ im Spektrum $m$ter Ordnung ein Intensitätsmaximum ergibt, führen vom Kollimatorspalt soviel Wege, als das Gitter Striche hat. Diese Wege sind aber nicht gleich lang, vielmehr zeigen zwei benachbarte einen Längenunterschied, welcher in der Zeit $\frac{m}{\nu}$ zurückgelegt wird. Die Zeitdifferenz für den ersten und den letzten Weg beträgt also $\frac{p\,m}{\nu}$; um dasselbe wird die Dauer jeder einfallenden Erregung an der betrachteten Stelle vergrößert. Nehmen wir nun mit Schuster die Lichtwelle als Folge sehr kurzer Impulse an, so liefert ein Interferenzapparat an Stelle einer solchen Folge zwei identische, welche aber der Verzögerung entsprechend gegeneinander verschoben sind. Eine sichtbare Interferenzerscheinung ist nur möglich, wenn einander in den beiden Folgen entsprechende Impulse sich überdecken; an der von uns betrachteten Stelle im Gitterspektrum wird nun die von jedem Impuls verursachte Erregung um $\frac{p\,m}{\nu}$ länger dauern als die Impulse selbst; sie wird angenähert gleich $\frac{p\,m}{\nu}$ sein, wenn die Dauer eines Impulses hiergegen zu vernachlässigen ist. Ist dann die Verzögerung $u$, welche die interferierenden Strahlen gegeneinander erhalten haben, kleiner als diese Zeit, so überdecken die von zwei entsprechenden Stößen herrührenden Erregungen sich noch, und es ist eine Interferenzerscheinung, ein kanelliertes Spektrum möglich. Wir sind also auf diesem Wege zu derselben Bedingung geführt wie oben.

Etwas komplizierter ist der Sachverhalt beim Prisma. Die optische Länge aller Strahlen, welche vom Kollimatorspalt nach dem Ort führen, an welchem im monochromathischen Licht das Spaltbild erscheint, ist die gleiche, so daß es scheinen könnte, als würde hier die Dauer einer Erregung nicht vergrößert; aber man muß bedenken, daß der Berechnung der optischen Länge der Wert der Geschwindigkeit zugrunde gelegt ist, mit welcher sich bei reinen Sinusschwingungen die Phasen fortpflanzen. Der Kopf einer Welle pflanzt sich durch dispergierende Substanzen mit Gruppengeschwindigkeit fort, welche bei normaler Dispersion kleiner als die Phasengeschwindigkeit ist. Lag also der Kopf einer ebenen Welle einmal in der Ebene $A A'$, so liegt er nach dem

Durchgang durch das Prisma nicht in der Ebene $BB'$, welche angibt, wie weit sich die Phasen von den Punkten der Ebene $AA'$ in gleicher Zeit fortgepflanzt hätten, sondern in einer anderen Ebene $BB''$. Die optischen Wege von allen Punkten von $BB'$ zum Spaltbild sind aber gleich; die Dauer einer einmaligen Erregung wird also um die der Strecke $B'B''$ entsprechende Zeit vergrößert; und es läßt sich leicht zeigen, daß diese Verlängerung auch hier proportional zum Auflösungsvermögen und zu der Periode des betrachteten Lichtes ist, so daß wir auch hier




zu dem Schluß geführt werden, daß es bei der Beantwortung der Frage, ob ein kanelliertes Spektrum auftritt, nur auf das Verhältnis der Verzögerung zum Auflösungsvermögen ankommt.

Und was für das Prisma und das Gitter gilt, muß für jeden anderen spektralanalytischen Apparat auch gelten; denn zwei Sinusschwingungen von den Schwingungszahlen $\nu$ und $\nu' = \frac{n+1}{n}\nu$, welche der Apparat zu trennen vermag, können wir auffassen als das $n$te und $(n+1)$te Glied einer Fourierschen Reihe, deren Grundperiode

$$T = \frac{n}{\nu} = \frac{n+1}{\nu'}$$

ist. Um aber Amplituden und Phasen dieser Glieder zu bestimmen, muß man nach 2) die Werte der Reihe während eines Intervalles von der Länge $T$ kennen. Also kann frühestens nach Ablauf dieser Zeit der stationäre Zustand erreicht sein, in welchem die angegebenen Schwingungen getrennt werden: mindestens so lange muß also auch die Nachwirkung eines einmaligen Impulses dauern, damit noch der Zustand am Anfang dieser Zeit mit dem am Ende dieser Zeit in Beziehung gebracht werden kann. Diese Betrachtung zeigt am deutlichsten, wie wenig man berechtigt ist, auf Grund spektraler Beobachtungen dem nicht monochromatischen Licht irgend welche Regelmäßigkeit zuzuschreiben. Was wir

im Spektrum an Regelmäßigkeit vorfinden, kommt auf Rechnung des Spektroskops, welches die zur Bestimmung der Koeffizienten einer Fourierschen Reihe erforderliche Integration ausführt.[1])

Die spektrale Zerlegung natürlichen Lichts ist nun freilich kein so einfacher Vorgang, wie der eben betrachtete. Wenn die Schwingungszahlen der Partialschwingungen wie beim Fourierschen Integral stetig aufeinander folgen, können wir sie nicht mehr vollständig voneinander trennen. Vielmehr können wir stets nur die Partialschwingungen von den übrigen sondern, deren Schwingungszahlen in einem Bereich liegen, der um so schmaler ist, je größer wir das Auflösungsvermögen wählen. Der Effekt, welchen diese hervorbringen, ist keineswegs allein durch ihre Amplituden $C_\nu$ bestimmt, sondern es kommt auch auf ihre Phasenunterschiede, also die $\vartheta_\nu$ an. Daß man ihre Intensität allgemein nicht durch $\frac{1}{2}\int C_\nu^2\, d\nu$ ausdrücken darf, erkennt man schon daran, daß die $C_\nu$, und damit jenes Integral, nach 1) von der Zeit unabhängig und erst dann bestimmbar sind, wenn man den ganzen Verlauf der Lichtwelle kennt[2]); während doch das Spektrum eine mit der Strahlung gleichzeitig auftretende, im allgemeinen zeitlich veränderliche Eigenschaft ist.

Die rechnerische Bestimmung der spektralen Verteilung der Intensität ist von Gouy, Rayleigh, Schuster für den Fall eines mit der Zeit unveränderlichen Spektrums gegeben worden. In diesem Fall mißt allerdings $\frac{1}{2}\int C_\nu^2\, d\nu$, erstreckt über den hervorgehobenen Bereich, die Intensität der Schwingungszahl $\nu_0$, welche in der Mitte dieses Bereichs liegt. Nur tritt in den Formeln meist noch ein Faktor auf, welcher daher rührt, daß nicht alle dem Bereich angehörenden $C_\nu$ mit gleichem Gewicht in Betracht gezogen werden, sondern mit um so geringerem, je weiter $\nu$ sich von $\nu_0$ entfernt. Beim Gitter z. B. würde man

$$\frac{1}{2p}\int C_\nu^2 \frac{\sin^2\left(p m \pi \frac{\nu}{\nu_0}\right)}{\sin^2\left(m \pi \frac{\nu}{\nu_0}\right)}\, d\nu$$

finden. Beim Prisma hat der Faktor eine ähnliche Gestalt.

Einen Schritt weiter geht schon Wind.[3]) Er setzt die Fouriersche

1) Siehe Gouy l. c.; Schuster l. c.; Rayleigh, Phil. Mag. (5) 27, 463, 1889.

2) Siehe Poincaré, Compt. rend. 120, 757, 1895.

3) C. H. Wind, Phys. Ztschr. 2, 189, 1900.

Reihenentwickelung für die kürzeste Zeit einer optischen Messung an. Der Mittelwert der Energie für diese Zeit definiert ihm die Intensität für den Mittelpunkt des Zeitintervalles. Dies Verfahren hat den Nachteil, daß man bei zeitlich veränderlichen Spektren wohl eine Reihe von Zahlenwerten erhält, aber keine Formel, welche die Intensität als Funktion der Zeit gibt; denn zwischen den Koeffizienten, welche für zwei verschiedene Intervalle gelten, gibt es keinerlei Zusammenhang. Doch tritt hier schon hervor, daß die Intensität ein Mittelwert der Energie ist, gebildet für ein Intervall, welches lang ist gegen die Lichtschwingungsperioden, daß also die Intensität viel langsamer variiert als der Lichtvektor.

Dieser Gedanke liegt auch der von Planck[1]) durchgeführten Rechnung zugrunde. Wir wollen hier die Rechnung selbst nicht reproduzieren, sondern nur ihr Resultat angeben. Ist durch das Integral 1) der Lichtvektor $f(t)$ gegeben, so findet Planck für den Mittelwert von $f(t)^2$, also für die Gesamtintensität, während einer Zeit, welche zu einer Intensitätsmessung ausreicht, die Integraldarstellung:

$$J = \int d\mu \,(A_\mu \sin 2\pi\mu t + B_\mu \cos 2\pi\mu t),$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} A_\mu &= \int d\nu\, C_{\nu+\mu}\, C_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu),\\ B_\mu &= \int d\nu\, C_{\nu+\mu}\, C_\nu \cos \vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu). \end{aligned}\right\} \quad 3)$$

Nun muß diese Gesamtintensität noch über das Spektrum verteilt werden. Wir sondern, um die Intensität $J_0$ der Schwingungszahl $\nu_0$ zu finden, einen kleinen, $\nu_0$ umgebenden Bereich von der Gesamtheit der in 1) auftretenden Schwingungszahlen ab. Planck denkt sich diese Absonderung durch einen elektromagnetischen Resonator von der Schwingungszahl $\nu_0$ und dem Dämpfungsdekrement $\varrho$ vollzogen; es läßt sich zeigen, daß diese Konstanten zur Charakterisierung des Resonators genügen, wenn seine Dimensionen klein gegen die Wellenlänge seiner Eigenschwingung sind. Aus der Resonanztheorie geht nun hervor, daß die Intensität des Mitschwingens dieses Resonators, wenn er von einer Sinusschwingung mit der Schwingungszahl $\nu$ getroffen wird, durch den Faktor

$$\frac{1}{1 + \pi^2 \left(\dfrac{\nu_0{}^2 - \nu^2}{\varrho\,\nu_0\,\nu}\right)^2}$$

gegeben wird, welchen wir der Kürze halber nach Planck mit $\sin^2 \delta\nu$ bezeichnen wollen. Der Maximalwert dieses Faktors (für $\nu = \nu_0$) ist

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1, 69, 1900.

1. Man überzeugt sich leicht, daß sein Wert um so schneller mit wachsenden oder abnehmenden $\nu$ von diesem Maximum abfällt, je kleiner $\varrho$ ist; um so größer ist also das Auflösungsvermögen; wir müssen also $\varrho$ klein gegen 1 wählen. Aber wie oben erörtert ist, wächst mit dem Auflösungsvermögen die Zeit, welche das Spektroskop braucht, um sich der Strahlung anzupassen; wir finden dies hier bestätigt, denn beim Resonator nimmt die Amplitude einer einmaligen Erregung ab wie $e^{-\varrho\nu_0 t}$ also um so langsamer, je kleiner $\varrho$ ist. Wir dürfen also $\varrho$ nicht zu klein wählen, damit der Resonator nicht durch zeitlich weit zurückliegende Strahlungszustände mit beeinflußt wird, sondern eine gleichzeitige Eigenschaft der Strahlung anzeigt. Daraus ergibt sich eine Bedingung, welche für die Größenordnung von $\varrho$ eine untere Grenze festsetzt. Auf diesem Wege findet Planck für die Intensität der Schwingungszahl $\nu_0$

$$J_0 = \int d\mu \left(\mathfrak{A}^0_\mu \sin 2\pi\mu t + \mathfrak{B}^0_\mu \cos 2\pi\mu t\right)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A}^0_\mu &= \frac{2}{\varrho\nu_0}\int d\nu\, C_{\nu+\mu}\, C_\nu \sin^2\delta_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu) \\ \mathfrak{B}^0_\mu &= \frac{2}{\varrho\nu_0}\int d\nu\, C_{\nu+\mu}\, C_\nu \sin^2\delta_\nu \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu) \end{aligned}\right\} \quad 4)$$

ist. Da

$$\frac{2}{\varrho\nu_0}\int \sin^2\delta_\nu\, d\nu = 1$$

ist, könnten wir der Gleichung für $\mathfrak{A}^0_\mu$ auch die Form geben:

$$\mathfrak{A}^0_\mu = \left(\frac{2}{\varrho\nu_0}\int d\nu\, C_{\nu+\mu}\, C_\nu \sin^2\delta_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)\right) : \left(\frac{2}{\varrho\nu_0}\int \sin^2\delta_\nu\, d\nu\right).$$

$\mathfrak{A}^0_\mu$ ist also der Mittelwert von $C_{\nu+\mu}\, C_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$, gebildet für den hervorgehobenen Bereich; und ebenso verhält sich $\mathfrak{B}^0_\mu$ zu $C_{\nu+\mu}\, C_\nu \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$.

Damit sind aber nicht alle Schwierigkeiten gehoben; denn bei der Ableitung dieser Formel haben wir zweimal einen Mittelwert gebildet, einmal über die Zeit der Messung, dann über einen gewissen Bereich von Schwingungszahlen. Die Größe dieser beiden Intervalle ist nur der Größenordnung nach festgelegt, im übrigen beliebig. Wird nicht ihre Wahl den gefundenen Wert von $J_0$ beeinflussen? Im allgemeinen ist diese Frage natürlich zu bejahen; dann wäre aber das Spektrum

keine objektive Eigenschaft der Strahlung, man dürfte nur von dem Spektrum in Bezug auf ein bestimmtes Spektroskop sprechen. Das Spektrum ist aber von jeher, namentlich in der thermodynamischen Theorie der Strahlung als das objektive Charakteristikum der Strahlung angesehen worden. Dies zeigt uns, daß wir die bisherige Allgemeinheit durch eine neue Hypothese einschränken müssen. Planck nennt sie die Hypothese der natürlichen Strahlung, sie läßt sich dahin aussprechen, daß bei den in der Natur vorkommenden Strahlungsvorgängen das Resultat der besprochenen Mittelwertbildung von den dabei zugrunde gelegten Intervallen unabhängig ist. Die Existenz eines Spektrums ist also keineswegs etwas selbstverständliches, vielmehr unterscheidet sich die natürliche Strahlung dadurch wesentlich von anderen Wellenvorgängen, daß sie ein solches besitzt.

Die erste dieser Annahmen, welche die Unabhängigkeit des gefundenen Wertes von $J_0$ von dem Zeitintervall ausspricht, ist erfüllt, wie auch die zu der Gleichung 3) führende Rechnung zeigt, wenn $J_0$ langsam veränderlich ist. Da sich dies in keiner Weise aus der Wellentheorie des Lichts folgern läßt, ist dies in der Tat eine neu hinzukommende Voraussetzung. Bei der zweiten in Gleichung 4) vollzogenen Mittelwertbildung läßt sich die Unabhängigkeit der Mittelwerte $\mathfrak{A}_\mu^0$ und $\mathfrak{B}_\mu^0$ nicht darauf zurückführen, daß die Funktionen

$$C_{\nu+\mu}\, C_\nu \sin(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$$

und $C_{\nu+\mu}\, C \cos(\vartheta_{\nu+\mu} - \vartheta_\nu)$ so langsam veränderlich mit $\nu$ sind, daß sie in dem in Betracht kommenden Integrationsbereich als konstant betrachtet werden dürfen. Denn dann würde auch $\vartheta_\nu$ langsam veränderlich sein müssen, also wie man leicht einsieht, $\mathfrak{A}_\mu^0$ und $\mathfrak{B}_\mu^\nu$ zu spezielle Werte bekommen. Es bleibt also nur übrig, anzunehmen, daß die genannten Funktionen so schnell und unregelmäßig um ihre Mittelwerte herum schwanken, daß es gleichgültig ist, welchen Bereich man der Mittelwertbildung zugrunde legt, wenn nur seine Breite sich innerhalb der oben angegebenen Größenordnung hält. Die Phase $\vartheta_\nu$ ist also eine schnell und gänzlich unregelmäßig veränderliche Funktion von $\nu$.

Und einer Annahme, welche ausspricht, daß der Strahlungsvorgang ein ungeordneter ist, bedürfen wir in der Tat zur Erklärung der am Anfang der Arbeit erwähnten Tatsachen. Sehen wir nun zu, wie die Hypothese der natürlichen Strahlung dies leistet. Weshalb gibt es keine Interferenz zwischen Lichtwellen, welche von verschiedenen Quellen ausgesandt werden? Weil die Lage der Interferenzstreifen für jede

Partialschwingung von der Differenz der Phasen abhängt, mit welchen diese in den beiden Wellen auftritt und sie sich daher ebenso schnell und unregelmäßig ändert wie die letzteren, falls die Wellen aus verschiedenen Quellen stammen. Sind die interferierenden Strahlen aber kohärent, so besteht für diese Phasendifferenz ein gesetzmäßiger Zusammenhang mit der Schwingungszahl und dann müssen sichtbare Interferenzstreifen auftreten. Und beim unpolarisierten Licht haben wir nicht an Schwingungsellipsen zu denken, welche Lage und Größe zeitlich sehr schnell ändern, vielmehr liegt die Schwingungsellipse jeder Partialschwingung im Raum fest; dafür aber ändert sie beim Übergang von einer Partialschwingung zur andern ihre Lage und Größe schnell und unregelmäßig. Auch ein Einwand, welchen Carvallo gegen die Integraldarstellung des Lichtvektors erhob, läßt sich mit der Hypothese der natürlichen Strahlung entkräften. Bekanntlich treten Schwebungen auf, wenn Schwingungen von nahezu gleicher Schwingungszahl sich überlagern. In der Integraldarstellung 1) treten nun stets Schwingungszahlen auf, die sich beliebig nahe kommen. Aber die Schwebungen hängen in ihrer Phase von den Phasen der sie erzeugenden Schwingungen ab; wegen der Unordnung in der Verteilung der Phasen über die Partialschwingungen werden sie also gewöhnlich nicht merkbar.

Damit sind wir auf unsern Ausgangspunkt zurückgekommen. Was Fresnel zu erklären suchte, war ja die beobachtete Unordnung im Strahlungsvorgang. Nur griff er auf speziellere Vorstellungen zurück, als zu diesem Zweck nötig war. In der Hypothese der natürlichen Strahlung ist nichts Überflüssiges enthalten. Sie ist formaler, deshalb auch weniger anschaulich, aber mathematisch leichter verwendbar. Es ist ja sehr wahrscheinlich, daß sich die Unregelmäßigkeit in der Verteilung der Phasen auf die Ungeordnetheit des Vorgangs der Lichterregung zurückführen läßt; und man kann, über das hier Besprochene hinausgehend, sich die Frage stellen, welche spektrale Verteilung der Energie sich z. B. aus den Fresnelschen Vorstellungen bei Spektrallinien oder aus der oben angewandten Betrachtung das Licht als ungeordnete Folge von Impulsen ergibt; die Resultate kann man dann an der Erfahrung prüfen. Aber aus den hier besprochenen, qualitativen Beobachtungen, wie z. B. aus dem Auftreten eines kanellierten Spektrums, läßt sich nichts hierüber folgern; und die allgemeine, alle zulässigen speziellen Annahmen umfassende Darstellung des Strahlungsvektors ist die durch das Fouriersche Doppelintegral mit der Einschränkung, welche in der Hypothese der natürlichen Strahlung liegt.

Zum Schluß wollen wir nicht unerwähnt lassen, daß die Hypothese

der natürlichen Strahlung ihren hauptsächlichen Nutzen auf dem Gebiete der thermodynamischen Strahlungstheorie zeigt. Denn die Grundgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie ergeben die beobachtete Unumkehrbarkeit der Strahlungsvorgänge nur, wenn man ein Unordnungsprinzip hinzunimmt. Die Hypothese der natürlichen Strahlung spielt hier dieselbe Rolle, wie das Prinzip der molekularen Unordnung in der kinetischen Gastheorie. Erst so ist es möglich geworden, auf elektromagnetischer Grundlage der Strahlung Entropie und Temperatur zuzuschreiben und aus der mathematischen Bedingung des Temperaturgleichgewichts die Formel abzuleiten, welche die Energieverteilung im Spektrum der Hohlraumstrahlung gibt.[1])

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 4, 553, 1901.

Göttingen, den 4. Dezember 1904.

(Eingegangen 4. Dezember 1904.)

---

# Literatur der Radioaktivität vor dem Jahre 1904.

Von M. Iklé.

## Jahr 1896.

**H. Becquerel,** Sur les radiations émises par phosphorescence. C. R. **122**, 420—421, 1896.
— Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents. C. R. **122**, 501—504, 1896.
— Sur quelques propriétés nouvelles des radiations invisibles émises par divers corps phosphorescents. C. R. **122**, 559—564, 1896.
— Sur les radiations invisibles émises par les sels d'uranium. C. R. **122**, 689—694, 1896; Séances soc. franç. phys. 1896 (1), 88.
— Sur les propriétés différentes des radiations invisibles émises par le se d'uranium, et du rayonnement de la paroi anticathodique d'un tube de Crookes. C. R. **122**, 762—767, 1896.
— Sur les rayons émis par l'uranium. Soc. franç. de Phys. 1896, p. 2.
— L'émission de radiations invisibles par les sels d'uranium. Séances soc. franç. de phys. 1896 (1), 88.
— Premières recherches sur les propriétés des radiations invisibles. Séances soc. franç. de phys. 1896 (2), 105.
— Émission de radiations nouvelles par l'uranium métallique. C. R. **122**, 1086—1088, 1896; Séances soc. franç. de phys. 1896 (3), 269.

**H. Becquerel,** Les rayons émis par l'uranium et les sels de ce métal. Séances soc. franç. de phys. 1896 (3), 269.

— Sur diverses propriétés des rayons uraniques. C. R. **123**, 855–858, 1896.

**Bidwell,** Diselectrification by phosphorus. Nature **54**, 6, 1896.

**Mc Kissick,** Becquerel rays. Electr. London **38**, 313, 1896.

**M. Otto,** Sur l'ozone et les phénomènes de phosphorescence. C. R. **123**, 1005—1007, 1896.

**J. Perrin,** Rayons cathodiques, rayons X et radiations analogues. Séances de la soc. franç. de phys. 1896, 121—129.

**G. Sagnac,** Les expériences de M. H. Becquerel sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents et par les sels d'uranium. Journ. de phys. (3) **5**, 193–202, 1896.

**P. Spies,** Fluorescenzerregung durch Uranstrahlen. Verh. d. phys. Ges. Berlin **15**, 101, 1896.

**Silvanus P. Thompson,** On hyperphosphorescence. Phil. Mag. (5) **42**, 103–107, 1896; Rep. Brit. Assoc. for the Advancement of Sc. Liverpool 1896, 713.

— On the relations between Cathode rays, Röntgen rays, and Bequerel rays. Rep. Brit. Assoc. for the Advancement of Sc. Liverpool 1896, 712.

— Cathode rays, Röntgen rays and internal rays. Electrician **38**, 356—357, 1896.

## Jahr 1897.

**J. C. Beattie,** On the electrification of air by uranium and its compounds. With a Note by Lord Kelvin. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **21**, 466—472, 1897.

— s. **Lord Kelvin.**

**H. Becquerel,** Recherches sur les rayons uraniques. C. R. **124**, 438–444 1897.

— Sur la loi de décharge dans l'air de l'uranium électrisé. C. R. **124**, 800—803, 1897.

— Expériences sur la décharge des corps électrisés sous l'influence des radiations émises par l'uranium. Soc. franç. de phys. [96], 3–4, 1897; Séances soc. franç. de phys. 1897, Rés. 38—40.

**J. J. Borgmann,** La thermoluminescence provoquée par les rayons de M. Röntgen et les rayons de M. Becquerel. C. R. **124**, 895—896, 1897.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Versuche über Hyperphosphorescenz. X. Jahresber. d. Ver. f. Naturw., Braunschweig 1897.

**H. Geitel** s. **J. Elster.**

**Lord Kelvin, J. C. Beattie** and **M. S. de Smolan,** Experiments on the electrical phenomena produced in gases by Röntgen rays, by ultraviolet light, and by uranium. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **21**, 393—428, 1897.

— — — On electric equilibrium between uranium and an insulated metal in its neighbourhood. [Nature **55**, 447—448, 1897; Phil. Mag. (5) **45**, 277–279, 1898; Proc. Roy. Soc. Edinburgh **22**, 131—134, 1898.

— — — (Fortsetzung der Versuche über die elektrischen Eigenschaften des Uran). Nature **56**, 20, 1897.

**Lord Kelvin** s. **J. C. Beattie.**

**A. F. Mc Kissick,** (Becquerelsche Strahlen). Electrician **38**, 308, 1897.

**F. Maack,** Über Phosphorescenzstrahlen. „Ein Beitrag zum Neo-Occultismus." Metaphys. Rdsch. 1896/97, H. 4, 20 S., Berlin 1897.

**Miethe,** Strahlen von Urankaliumsulfat. Internat. photogr. Monatsschr. f. Med. **4,** 63, 1897.

**W. J. Russel,** On the action exerted by certain metals and other substances on a photographic plate. Chem. News **75,** 302—306, 1897; Proc. Roy. Soc. **61**, 424–433, 1897.

**A. Sella,** Ricerche sull' azione delle radiazioni attive sulla natura della scarica. Rend. R. Accad. Roma **6,** 184—191, 1897.

**M. S. de Smolan** s. **Lord Kelvin.**

**Silvanus P. Thompson,** Cathode rays and some analogous rays. Proc. Roy. Soc. London **61**, 481—483, 1897; Phil. Trans. Roy. Soc. London **190,** 471—490, 1897.

**E. Villari,** Sulla proprietà scaricatrice prodotta nei gas dall' uranite. Rend. Accad. delle sc. fis. e mat. (3) **3,** 149—187, 1897; [Cim. (4) **7**, 46—50, 1898.

**C. T. R. Wilson,** On the action of uraniumrays on the condensation of water vapour. Proc. Cambr. Phil. Soc. **9,** 333—338, 1897.

## Jahr 1898.

**J. C. Beattie** s. **Lord Kelvin.**

**G. Bémont** s. **P. Curie.**

**P. Curie** et **Mme Curie,** Sur une substance nouvelle radio-active dans la pechblende. C. R. **127,** 175—178, 1898.

**Mme Curie,** Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. C. R. **126,** 1101–1103, 1898.

**Mme Curie** s. **P. Curie.**

**P. Curie, Mme Curie** et **G. Bémont,** Sur une nouvelle substance fortement radio-active, contenue dans la pechblende. C. R. **127**, 1215—1257, 1898; [Chem. News **79,** 1—2, 1899.

**E. Demarçay,** Sur le spectre d'une substance radio-active. C. R. **127,** 1218, 1898; [Chem. News **79,** 13, 1899.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Versuche an Becquerel-Strahlen. Wied. Ann. **66,** 735—740, 1898.

**H. Geitel** s. **J. Elster.**

**Lord Kelvin, J. C. Beattie** and **M. S. de Smolan,** On electric equilibrium between uranium and an insulated metal in its neighbourhood. Phil. Mag. (5) **45,** 277—279, 1898; Proc. Roy. Soc. Edinburgh **22,** 131—134, 1898; [Nature **55,** 447—448, 1897.

**M. Otto,** Recherches sur l'ozone. Ann. chim. phys. (7) **13,** 77—144, 1898.

— (Das Ozon und die Phosphorescenzerscheinungen). La Nature **26** (2), 209–290, 1898.

**G. C. Schmidt,** Über die von den Thorverbindungen und einigen anderen Substanzen ausgehende Strahlung. Wied. Ann. **65,** 141—151, 1898.

— Sur les radiations émises par le thorium et ses composés. C. R. **126,** 1264, 1898.

**M. S. de Smolan** s. **Lord Kelvin.**

**O. M. Stewart,** A résumé of the experiments dealing with the properties of Becquerel rays. Phys. Rev. **6**, 239—251, 1898.

**E. Villari,** Sulla proprietà scaricatrice prodotta nei gas dall' uranite. Rend. Accad. delle sc. fis. e nat. (3) **3**, 149—187, 1897; [Cim. (4) **7**, 46—50, 1898.

**C. T. R. Wilson,** On the condensation nuclei produced in gases by the action of Röntgen rays, Uranium rays, ultraviolet light and other agents. Proc. Roy. Soc. London **64**, 127—130, 1898.

— On the action of uranium rays on the condensation of water vapour. Proc. Phil. Soc. Cambr. **9**, 333—338, 1898.

## Jahr 1899.

**H. Becquerel,** Note sur quelques propriétés du rayonnement de l'uranium et des corps radio-actifs. C. R. **128**, 771—777, 1899.

— Observations à propos de la communication de M. et Mme Curie. C. R. **129**, 716, 1899.

— Recherches sur les phénomènes de phosphorescence produits par le rayonnement du radium. C. R. **129**, 912—917, 1899.

— Influence d'un champ magnétique sur le rayonnement des corps radio-actifs. C. R. **129**, 996—1001, 1899.

— Influence d'un champ magnétique sur le rayonnement des corps radio-actifs. Soc. franç. de Phys. Nr. 140, 2—3, 1900; Séances 1899, 71*—72*; Journ. de Phys. (3) **9**, 71—78, 1900.

— Sur le rayonnement des corps radioactifs. C. R. **129**, 1205—1207, 1899.

**O. Behrendsen,** Beiträge zur Kenntnis der Becquerelstrahlen. Wied. Ann. **69**, 220—235, 1899.

**G. Bémont** s. **P. Curie.**

**G. Bredig** u. **H. Pemsel,** Über die vermeintliche Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Bestrahlung. Arch. f. wissensch. Photogr. **1**, 33—42, 1899.

**W. Crookes,** Sur la source de l'énergie dans les corps radioactifs. C. R. **128**, 176—178, 1899.

**E. Cumenge** s. **C. Friedel.**

**Mme Curie,** Le polonium et le radium; leur découverte par les rayons de Becquerel et les nouvelles substances radio-actives. Rev. gén. de chimie pure et appl., 7 S. 1899 (?).

— Sur le poids atomique du métal dans le chlorure de baryum radifère. C. R. **129**, 760—762, 1899.

— On Becquerel's rays and polonium. Chem. News **79**, 77—78, 1899; Rev. générale des sciences **10**, 41—50, 1899.

**Mme Curie** s. **P. Curie.**

**P. Curie** et **Mme Curie,** Les rayons de Becquerel et les corps radioactifs. Soc. franç. de phys. Nr. 129, 4, 1899.

— — Les rayons de Becquerel et les corps radioactifs. Séances soc. franç. de phys. Rés. 1899, 22—23.

**P. Curie** et **Mme P. Curie,** Sur la radioactivité provoquée par les rayons de Becquerel. C. R. **129**, 714—716, 1899; Natw. Rdsch. **15,** 9—10, 1900.
— — Effets chimiques produits par les rayons de Becquerel. C. R. **129,** 823—825, 1899.
**P. Curie, Mme P. Curie** and **G. Bémont,** Radium, a new body, strongly radioactive contained in Pitchblende. Chem. News **79,** 1—2, 1899; C. R. **127,** 1215—1217, 1898.
**A. Debierne,** Sur une nouvelle matière radio-active. C. R. **129,** 593—595 1899; [Chem. News **80,** 209, 1899.
**E. Demarçay,** (Sur le spectre d'une substance radioactive). C. R. **127,** 1218—1219, 1898; [Chem. News **79,** 13, 1898.
— Sur le spectre du radium. C. R. **129,** 716, 1899.
**J. Elster** u. **H. Geitel,** Über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die durch die Becquerelstrahlen bewirkte Leitfähigkeit der Luft. Verh. d. D. phys. Ges. **1,** 136—138, 1899.
— — Weitere Versuche an Becquerelstrahlen. Wied. Ann. **69,** 83—90, 1899.
— — Über die Einwirkung von Becquerelstrahlen auf elektrische Funken und Büschel. Wied. Ann. **69,** 673—675, 1899.
— — Bemerkung zur letzten Mitteilung der Herren S. Meyer und E. v. Schweidler. Phys. Zeitschr. **1,** 153, 1899.
**C. Friedel** et **E. Cumenge,** Sur un nouveau minéral d'urane, la carnotite. C. R. **128**, 532—534, 1899.
**H. Geitel** s. **J. Elster.**
**F. Giesel,** Über Radium und Polonium. Phys. Zeitschr. **1,** 16—17, 43, 1899; Natw. Rdsch. **14,** 563, 1899.
— Nachtrag zu meinem Aufsatz „Über Radium und Polonium". Phys. Zeitschr. **1**, 43, 1899.
— Einiges über das Verhalten des radioaktiven Baryts und über Polonium. Wied. Ann. **69**, 91—94, 1899; Arch. f. wissenschaftl. Photogr. **1**, 297—299, 1899.
— Über die Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen im magnetischen Felde. Wied. Ann. **69**, 834—836, 1899.
**E. de Haën,** Über eine radioaktive Substanz. Wied. Ann. **68**, 902, 1899.
**K. F. Jordan,** Photographie ohne Licht. S.-A. Internat. Photogr. Monatsschr. f. Medizin, 1899, 8 S.
**S. Meyer** u. **E. v. Schweidler,** Notiz über das Verhalten von Radium im magnetischen Felde. Wien. Anz. 1899.
— — Weitere Notizen über das Verhalten von Radium im magnetischen Felde. Wien. Anz. 1899, 323—324.
— — Über das Verhalten von Radium und Polonium im magnetischen Felde. Wien. Anz. 1899, 352—354; Phys. Zeitschr. **1**, 90—91, 113—114, 1899.
— — Versuche über Absorption von Radiumstrahlen. Wien. Anz. 1899, 351; Natw. Rdsch. **15**, 78, 1900.
**R. B. Owens,** Thorium radiation. Phil. Mag. (5) **48**, 360—387, 1899.
— s. **E. Rutherford.**
**H. Pemsel** s. **G. Bredig.**

**G. Quincke,** Über Becquerelstrahlen und das neue Metall Radium. Verh. Naturhist.-Med. Ver. Heidelberg **6**, 1899.

**E. Rutherford,** Uranium radiation and the electrical conduction produced by it. Phil. Mag. (5) **47**, 109—163, 1899.

**E. Rutherford** and **R. B. Owens,** Thorium and uranium radiation. Canada Trans. (2) **5**, 9—12, 1899; [Bbl. **25**, 156—157, 1901.

**E. v. Schweidler** s. **S. Meyer.**

**B. Walter,** Über die Becquerelstrahlen, eine den Röntgenstrahlen nahe verwandte Erscheinung. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen **3**, 66—76, 1899.

(Die Becquerelstrahlen und die neuen Körper.) Rev. gén. des sc. **10**, 890—892, 1899.

## Jahr 1900.

**Afanassieff,** Action on photographic plates of minerals containing uranium and thorium. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 103—106, 1900; [Journ. chem. Soc. **78**, Abstr. II, 702, 1900; [Journ. de Phys. (4) **1**, 50, 1902.

**E. Aschkinass,** Über Becquerelstrahlen und Gasionen. S.-A. 7 S. Die medizin. Woche, 1900.

— s. **H. Rubens.**

**P. Bary,** Fluorescence de certains composés métalliques soumis aux rayons Röntgen et Becquerel. C. R. **130**, 776—778, 1900.

**H. Becquerel,** Sur le rayonnement de l'uranium et sur diverses propriétés physiques du rayonnement des corps radio-actifs. Rapp. au congr. intern. de phys. **3**, 47—78, 1900.

— Contribution à l'étude du rayonnement du radium. C. R. **130**, 206—211, 1900; Soc. franç. de Phys. Nr. 144, 2—3, 1900; Séances 1900, 28—38, 16*—17*; Journ. de Phys. (3) **9**, 190—199, 1900.

— Sur le rayonnement du radium. Soc. franç. de Phys. Nr. 148, 4, 1900; Séances 1900, 43*.

— Recherches sur les phénomènes de phosphorescence produits par le rayonnement du radium. Journ. de Phys. (3) **9**, 65—70, 1900.

— Sur la dispersion du rayonnement du radium dans un champ magnétique. C. R. **130**, 372—376, 1900.

— Déviation du rayonnement du radium dans un champ électrique. C. R. **130**, 809—815, 1900.

— Influence d'un champ magnétique sur le rayonnement des corps radioactifs. Soc. franç. de Phys. Nr. 140, 2—3, 1900; Séances 1899, 71*—72*; Journ. de Phys. (3) **9**, 71—78, 1900.

— Note sur la transmission du rayonnement du radium au travers des corps. C. R. **130**, 979—984, 1900.

— Sur la transparence de l'aluminium pour le rayonnement du radium. C. R. **130**, 1154—1157, 1900.

— Note sur le rayonnement de l'uranium. C. R. **130**, 1583—1585; **131**, 137—138, 1900.

**O. Behrendsen,** Das Verhalten des „Radiums" bei tiefer Temperatur. Ann. d. Phys. (4) **2**, 335—337, 1900.

**G. Berndt,** Über die Spektren von Radium und Polonium. Phys. Zeitschr. 2, 180—181, 1900; Chem. News **83**, 77—78, 1901.

**G. Le Bon,** Réponse à une réclamation de priorité de M. Curie. C. R. **130**, 1108, 1900.

— Sur la propriété de certains corps de perdre la phosphorescence par la chaleur et de la reprendre par le refroidissement. C. R. **130**, 891—904, 1900.

**G. H. Bryan,** Sources and properties of Becquerel rays. Nature **62**, 151—154, 1900.

**H. Le Chatelier** s. **P. Curie.**

**R. K. Mc Clung,** s. **E. Rutherford.**

**W. Crookes,** Radio-activity of uranium. Proc. Roy. Soc. **66**, 409—422, 1900; Chem. News **81**, 253—255, 265—267, 1900.

**P. Curie,** Action du champ magnétique sur les rayons de Becquerel. Rayons déviés et rayons non-déviés. C. R. **130**, 73—76, 1900.

— L'état actuel des recherches sur les substances radioactives. Arch. sc. phys. et nat. (4) **10**, 388—389, 1900.

— Remarques à propos d'une note récente de M. G. Le Bon. C. R. **130**, 1072—1073, 1900.

**Mme Curie,** Sur la pénétration des rayons de Becquerel non-déviables par le champ magnétique. C. R. **130**, 76—79, 1900.

— Sur le poids atomique du baryum radifère. C. R. **131**, 382—384, 1900.

— s. **P. Curie.**

**P. Curie u. Mme Curie,** Über die durch die Becquerelstrahlen hervorgerufene Radioaktivität. C. R. **129**, 714—716, 1899; Natw. Rdsch. **15**, 9—10, 1900.

— — Les nouvelles substances radioactives et les rayons qu'elles émettent. Rapp. au congr. intern. de phys. **3**, 79—113, 1900.

— — Sur les propriétés des corps radioactifs. Soc. franç. de Phys. Nr. 142 6, 1900; Séances 1900, 10*—11*.

— — Radiations diverses des corps radio-actifs. Soc. franç. de Phys. Nr. 145, 3—4, 1900; Séances 1900, 20*—21*.

— — Sur la charge électrique des rayons déviables du radium. C. R. **130**, 647—650, 1900.

— — Chemical effects produced by Becquerel's rays. Phil. Mag. (5) **49**, 242—244, 1900.

**P. Curie, Wyrouboff, Villard, H. Le Chatelier,** Influence d'un champ magnétique sur le rayonnement des corps radioactifs. Soc. franç. de Phys. Nr. 140, 3—4, 1900.

**A. Debierne,** Sur un nouvel élément radio-actif; l'actinium. C. R. **130**, 906—908, 1900.

— Sur du baryum radio-actif artificiel. C. R. **131**, 333—335, 1900.

**E. Demarçay,** Sur un nouveau mode de fractionnement de quelques terres rares. C. R. **130**, 1019—1023, 1900.

— Sur le spectre du radium. C. R. **131**, 258—259, 1900.

**E. Dorn,** Über die von radioactiven Substanzen ausgesandte Emanation. Abh. Naturf. Ges. Halle a. S. **22**, 1900; S.-A. 15 S.

**E. Dorn,** Versuche über Sekundärstrahlen und Radiumstrahlen. Abh. Naturf. Ges. Halle a. S. **22**, 39—43, 1900.
— Elektrostatische Ablenkung der Radiumstrahlen. Abh. Naturf. Ges. Halle a. S. **22**, 47—50, 1900.
— Sur les rayons du radium. Lettre à M. H. Becquerel. C. R. **130**, 1126, 1900; Abh. Naturf. Ges. Halle a. S., März 1900.
— Über das elektrische Verhalten der Radiumstrahlen im elektrischen Felde. Phys. Zeitschr. **1**, 337—338, 1900.
— Bemerkung zu der Mitteilung von Rutherford und Mc Clung über die Energie der Becquerel- und Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **2**, 218, 1900.
**J. Elster,** Über Becquerelstrahlen. Verh. d. D. phys. Ges. **2**, 5—8, 1900.
— Über die Eigenschaften der Becquerelstrahlen. Jahrb. f. Photogr. u. Reprod.techn. 1900, 274—284.
**F. Giesel,** Einiges über Radium-Baryum-Salze und deren Strahlen. Verh. d. D. phys. Ges. **2**, 9—10, 1900.
— Über radioaktives Baryum und Polonium. Chem. Ber. **33**, 1665—1668, 1900.
— Über radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **33**, 3569—3571, 1900.
**A. de Hemptinne,** Le magnétisme exerce-t-il une action sur l'intensité de la phosphorescence? Bull. de Belg. 1900, 356—359.
**F. Himstedt,** Über einige Versuche mit Becquerel- und mit Röntgenstrahlen. Ber. d. naturf. Ges. Freiburg i. B. **11**, 126—330, 1900; Phys. Zeitschr. **1**, 476—478, 1900.
**K. A. Hofmann** u. **E. Strauß,** Radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden. Chem. Ber. **33**, 3126—3131, 1900.
**P. Köthner,** Selbststrahlende Materie. Zeitschr. f. Naturw. **72**, 331—346, 1900.
**B. v. Lengyel,** Über radioaktives Baryum. Chem. Ber. **33**, 1237—1240, 1900, Chem. News **82**, 25—26, 1900.
**W. G. Levison,** Note on experiments in regard to the emission of uranium or Becquerel rays by certain uranium minerals, especially uranite. Ann. New York Acad. of Sc. **12**, 628, 1899/1900.
**M. Maier,** Natur und Wesen der neuen Strahlen. Natur u. Offenb. **46**, 577—596, 714—726, 1900.
— Einige Versuche mit den von radioaktivem Baryumchlorid emittierten Uranstrahlen. Phys. Zeitschr. **2**, 33—34, 1900.
**S. Meyer** u. **E. v. Schweidler,** Weitere Beobachtungen an Becquerelstrahlen. Wien. Anz. 1900, 55—57.
— — Über Radium- und Poloniumstrahlung. Wien. Ber. **109** (2a), 92—102, 1900.
— — Versuche über die Absorption von Radiumstrahlen. Phys. Zeitschr. **1**, 209—211, 1900.
— — Versuche über Absorption von Radiumstrahlen. Natw. Rdsch. **15**, 78, 1900.
**G. Mie,** Die Becquerelschen Strahlen. Schillings Journ. f. Gasbel., 1900.
**T. Mizuno,** Note on the transparency of metals and other substances to radium rays. Electrician **46**, 399. 1900.

**R. B. Owens** s. **E. Rutherford.**

**N. Piltschikow,** Das Radium und seine Strahlen. Westnik opitnaj fisiki 1900, 217—223.

**H. Rubens** u. **E. Aschkinass,** Vorlesungsversuch über die magnetische Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen. Verh. d. D. phys. Ges. **2**, 13—15, 1900.

**C. Runge,** Über das Spektrum des Radiums. Ann. d. Phys. (4) **2**, 742—745, 1900.

— On the spectrum of radium. Astrophys. Journ. **11**, 1—3, 1900.

**E. Rutherford,** A radio-active substance emitted from thorium compounds. Phil. Mag. (5) **49**, 1—14, 1900.

— Radioactivity produced in substances by the action of thorium compounds. Phil. Mag. (5) **49**, 165—192, 1900; [Phys. Zeitschr. **1**, 347—348, 1900.

— and **R. K. Mc Clung,** Energy of Röntgen and Becquerel rays, and the energy required to produce an ion in gases. Proc. Roy. Soc. **67**, 245—250, 1900; Phys. Zeitschr. **2**, 53—55, 1900; Natw. Rdsch. **16**, 101—106, 1901.

— and **R. B. Owens,** Thorium and uranium radiation. Trans. Roy. Soc. Canada (2) **5**, 9, 1900.

**E. v. Schweidler** s. **S. Meyer.**

**H. Starke,** Über die Becquerelstrahlen. Zeitschr. f. Instrkde. **20**, 212—220, 1900.

**O. M. Stewart,** Becquerel rays, a resumé. Phys. Rev. **11**, 155—175, 1900.

**E. Strauß** s. **K. A. Hofmann.**

**R. J. Strutt,** On the behaviour of the Becquerel and Röntgen rays in a magnetic field. Proc. Roy. Soc. London **66**, 75—79, 1900.

— The absorption of the Becquerel-rays by solid and gaseous bodies. Nature **61**, 539—540, 1900.

**J. S. Townsend,** The diffusion of ions produced in air by the action of a radioactive substance, ultraviolet light and point discharges. Proc. Roy. Soc. London **67**, 122—124, 1900.

**F. T. Trouton,** Suggested source of the energy of the Becquerel rays. Nature **61**, 443, 1900.

**P. Villard,** Sur la réflexion et la réfraction des rayons cathodiques et des rayons déviables du radium. C. R. **130**, 1010—1012, 1900.

— Sur le rayonnement du radium. C. R. **130**, 1178—1179, 1900.

— Rayonnement du radium. Soc. franç. de Phys. Nr. 149, 2—3, 1900; Séances 1900, 45*—46*.

— Contribution à l'étude du radium. Soc. franç. de Phys. Nr. 144, 3—4, 1900.

— Interprétation des phénomènes singuliers observés par M. Becquerel avec les écrans absorbants. Soc. franç. de Phys. Nr. 144, 3—4, 1900; Séances 1900, 17*—18*.

— Radioactivité du bismuth. Soc. franç. de Phys. Nr. 152, 4, 1900; Séances 1900, 59*.

— Sur le bismuth radio-actif. Soc. franç. de Phys. Nr. 152, 4, 1900.

— s. **P. Curie.**

**A. Voller,** Über neue Strahlungsuntersuchungen (Becquerelstrahlen). Unterrbl. f. Math. u. Natw. **6**, 89—90, 1900.

**Wyrouboff** s. **P. Curie.**

Becquerel rays. Confirmation of the materialist theory of the deviable rays of radium. Chem. News **81**, 145—146, 1900.

## Jahr 1901.

**E. Aschkinass** u. **W. Caspari,** Über die Wirkung der Becquerelstrahlen auf Bakterien. Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. **86**, 603—618, 1901. Ann. d. Phys. (4) **6**, 570—574, 1901; [Natw. Rdsch. **16**, 656, 1901.

**C. Barus,** The absorption of the ionized phosphorus emanation in tubes. Phil. Mag. (6) **2**, 40—50, 1901.

— The transmission of the emanations of phosphorus through air and other media. Phil. Mag. (6) **2**, 391—403, 1901.

— On the velocity of the ionised phosphorus emanation in the absence of electric field. Sill. Journ. (4) **11**, 237, 1901.

— Note on the behaviour of the phosphorus emanation in spherical condensers. Sill. Journ. (4) **11**, 310—314, 1901.

— On the effect of temperature and of moisture on the emanation of phosphorus, and on a distinction in the behaviour of nuclei and of ions. Sill. Journ. (4) **12**, 329—346, 1901.

**Ch. Baskerville,** Über die Existenz eines neuen, mit Thorium vergesellschafteten Elements. Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 761—774, 1901; Chem. Zentralbl. **2**, 1145—1146, 1901.

**E. Baur,** Die Bedeutung der Becquerelstrahlen in der Chemie. Natw. Rdsch. **16**, 338—340, 355—356, 1901.

**H. Becquerel,** Sur la radioactivité secondaire des métaux. C. R. **132**, 371—373, 1901.

— Über die sekundäre Radioaktivität der Metalle. Natw. Rdsch. **16**, 202, 1901.

— Sur la radioactivité secondaire. C. R. **132**, 734—739, 1901.

— Sur l'analyse magnétique des rayons du radium et du rayonnement secondaire provoqué par ces rayons. C. R. **132**, 1286—1289, 1901.

— Sur quelques observations faites avec l'uranium à de très basses températures. C. R. **133**, 199—202, 1901.

— Über einige Beobachtungen am Uranium bei sehr niedrigen Temperaturen. Natw. Rdsch. **16**, 538, 1901.

— Sur quelques effets chimiques produits par le rayonnement du radium. C. R. **133**, 709—712, 1901.

— Über einige chemische Wirkungen, die durch Radiumstrahlen hervorgerufen werden. Allg. Naturf.-Ztg. **1**, 101—103, 1901.

— Sur la radioactivité de l'uranium. C. R. **133**, 977—980, 1901.

— The radio-activity of matter. Nature **63**, 396—398. 1901.

— et **P. Curie,** Action physiologique des rayons du radium. C. R. **132**, 1289—1291, 1901.

**G. Berndt,** The spectra of radium and polonium. Phys. Zeitschr. **2**, 180—181, 1900; Chem. News **83**, 77—78, 1901.

**Berthelot,** Essais sur quelques réactions chimiques déterminées par le radium. C. R. **133**, 659—664, 1901.
— Études sur le radium. C. R. **133**, 973—976, 1901.
**E. Bloch,** Action des rayons du radium sur le sélénium. C. R. **132**, 914—915, 1901.
**H. C. Bolton,** An experimental study of radioactive substances. Smiths. Rep. for 1899, 155—162, 1901.
**H. T. Brooks** s. **E. Rutherford.**
**M. Buffa,** Les rayons Y. Bull. Ass. des Ing. électr. (3) **1**, 269—286, 1901.
**W. Caspari** s. **E. Aschkinass.**
**R. K. Mc Clung** s. **E. Rutherford.**
**P. Curie** s. **H. Becquerel.**
— et **A. Debierne,** Sur la radio-activité induite provoquée par les sels de radium. C. R. **132**, 548—551, 1901.
— — Über die durch Radiumsalze hervorgerufene induzierte Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **2**, 500—501, 1901; [Natw. Rdsch. **16**, 278, 1901.
— — Sur la radioactivité et les gaz activés par le radium. C. R. **132**, 768—770, 1901.
— — Über die induzierte Radioaktivität und die durch das Radium aktivierten Gase. Phys. Zeitschr. **2**, 513—514, 1901; [Natw. Rdsch. **16**, 305, 1901.
— — Sur la radioactivité des sels de radium. C. R. **133**, 276—279, 1901.
— — Über die Radioaktivität der Radiumsalze. Natw. Rdsch. **16**, 549—550, 1901.
— — Radioactivity of radium salts. Chem. News **84**, 88—89. 1901.
— — Sur la radioactivité induite provoquée par des sels de radium. C. R. **133**, 931—934, 1901.
— — On induced radioactivity produced by salts of radium. Chem. News **84**, 25—26, 1901.
**A. Debierne** s. **P. Curie.**
**E. Dorn,** Über die von radioaktiven Substanzen ausgesandte Emanation. 15 S. Stuttgart, E. Schweizerbart, 1900.
**H. Dufour,** Substances radioactives. C. R. soc. vaud. 20. Nov. 1901.
**J. Elster,** Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Becquerelstrahlen. Eders Jahrb. f. Photogr. **15**, 193—200, 1901.
— u. **H. Geitel,** Über eine fernere Analogie in dem elektrischen Verhalten der natürlichen und der durch Becquerelstrahlen abnorm leitend gemachten Luft. Phys. Zeitschr. **2**, 590—593, 1901.
**K. Fehrle,** Über die Radioaktivität des Thoriumoxyds. Phys. Zeitschr. **3**, 130—132, 1902.
**H. Geitel,** Die durch atmosphärische Luft induzierte Radioaktivität. 73. Naturf. Vers. Hamburg 1901; [Natw. Rdsch. **16**, 594, 1901; [Phys. Zeitschr. **3**, 76—79, 1901.
— s. **J. Elster.**
**F. Giesel,** Über radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **34**, 3569—3570, 1901.
— Über radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **34**, 3772—3776, 1901.
— Radio-active material. Chem. News. **83**, 122—123, 1901.

**P. de Heen,** Constatation de quelques faits relatifs à l'émission et aux conditions d'équilibre ou de mouvement du nouveau fluide. Bull. de Belg. 1901, 255—264.
— Étude des lois qui régissent la décharge des conducteurs électrisés par les émanations des flammes et des substances radioactives. Bull. de Belg. 1901, 293—300.
**W. Heidepriem** s. **K. A. Hofmann.**
**A. de Hemptinne,** Influence des substances radio-actives sur la luminescence des gaz. C. R. **133**, 934—935, 1901.
**F. Henning,** Über radioaktive Substanzen. Diss. Halle, 74 S., 1901.
**F. Himstedt,** Über einige Versuche mit Becquerel- und mit Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. (4) **4**, 531—536, 1901.
— u. **W. A. Nagel,** Über die Einwirkung der Becquerel- und der Röntgenstrahlen auf das Auge. Ber. naturf. Ges. Freiburg i. B. **11**, 139—152, 1901; [Phys. Zeitschr. **2**, 362—363, 1901; Ann. d. Phys. (4) **4**, 537—552, 1901.
**K. A. Hofmann** u. **W. Heidepriem,** Eine Broggeritanalyse. Chem. Ber. **34**, 914—915, 1901.
— **A. Korn** u. **E. Strauß,** Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen. Chem. Ber. **34**, 407—409, 1901.
— u. **E. Strauß,** Über das radioaktive Blei. Chem. Ber. **34**, 8—11, 1901.
— — Über das radioaktive Blei. II. Chem. Ber. **34**, 907—913, 1901.
— — Über das radioaktive Blei. III. Chem. Ber. **34**, 3033—3039. 1901.
— — Über radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **34**, 3970—3973, 1901.
**W. Kaufmann,** Methode zur exakten Bestimmung von Ladung und Geschwindigkeit der Becquerelstrahlen. Phys. Zeitschr. **2**, 602—603, 1901.
— Die magnetische und elektrische Ablenkung der Becquerelstrahlen. 73. Naturf.-Vers. Hamburg 1901; [Natw. Rdsch. **16**, 593, 1901.
— Die magnetische und elektrische Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen und die scheinbare Masse der Elektronen. Gött. Nachr. 1901, 143—155.
**A. Korn** s. **K. A. Hofmann.**
**Prince Kropotkin,** Unsuspected radiations. Smiths Rep. for 1900, 271—286, 1901.
**J. C. Mc Lennan,** Über eine gewissen Salzen durch Kathodenstrahlen erteilte Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **2**, 704—706, 1901.
**W. Lewy,** Über die Elektrizitätszerstreuung in der Luft. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 91—111, 1901.
**S. Lilienstein,** Über die Anwendung einer Bleilochkammer bei Röntgen- und Becquerelstrahlen. 72. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, Aachen 1900 (2), 108—109, 1901.
**W. Marckwald,** Radium. Chem. News. **84**, 190—191, 1901.
**G. Martin,** Radioactivity and atomic weight. Chem. News **83**, 130, 1901.
**G. Mie,** Über die Becquerelschen Strahlen. Verh. natw. Ver. **14**, 2—5, 1901.
**A. Miethe,** Über einen Apparat zur Erzeugung luftlinienfreier Spektra und über das Spektrum des Radiums. Ann. d. Phys. (4) **4**, 267—269, 1901.

**T. Mizuno,** Note on the transparency of metals and other substances to radium rays. Electrician **46**, 399, 1901.

**W. A. Nagel** s. **F. Himstedt.**

**Vl. Novák,** Radioaktive Substanzen. Cas. **30**, 223—244, 1901.

**R. B. Owens** s. **E. Rutherford.**

**G. B. Pegram,** Radioactive minerals. Science (N. S.) **13**, 274, 1901.

— Radioactive substances and their radiations. Science (N. S.) **14**, 53—59, 1901.

**N. Piltschikow,** Das Radium und seine Strahlen. West. op. fis. 1901, 3—15.

**J. Precht,** Eigenschaften der Becquerelstrahlen. 73. Naturf.-Vers. Hamburg, 1901; [Natw. Rdsch. **16**, 595, 1901.

**E. Rutherford,** Emanations from radio-active substances. Nature **64**, 157—158, 1901.

— Einfluß der Temperatur auf die Emanationen radioaktiver Substanzen. Phys. Zeitschr. **2**, 429—431, 1901.

— and **H. T. Brooks,** The new gas from radium. Proc. and Trans. Roy. Soc. Canada (2) **7**, 21—27, 1901; [Chem. News **85**, 196—197, 1902.

— u. **R. K. Mc Clung,** (Energie der Röntgen- und Becquerelstrahlen und die zur Ionenbildung in Gasen erforderliche Energie). Proc. Roy. Soc. **67**, 245—250, 1900; Natw. Rdsch. **16**, 105—106, 1901.

— and **R. B. Owens,** Thorium and uranium radiation. Canada Trans. (2) **5**, 9—12, 1899; [Bbl. **25**, 156—157, 1901.

**E. Strauß,** Radioaktive Substanzen. Allg. Natf.-Ztg. **1**, 52—54, 1901.

— s. **K. A. Hofmann.**

**R. J. Strutt,** On the conductivity of gases under the Becquerel rays. Proc. Roy. Soc. **68**, 126—128, 1901.

**Th. Tommasina,** Sur l'existence de rayons qui subissent la réflexion, dans le rayonnement émis par un mélange de chlorures de radium et de baryum. C. R. **133**, 1299—1301, 1901.

**E. Wiedemann,** Thermoluminescenz durch Radiumstrahlen. Phys. Zeitschr. **2**, 269, 340, 1901; Ann. d. Phys. (4) **4**, 269, 1901.

**R. Zachen,** Das kontinuierliche Strahlungsvermögen der radioaktiven Substanzen und seine Erklärung. Natw. Wochenschr. **16**, 318, 1901.

Zur Einführung in die neueren Anschauungen über die Ursachen der Luftelektrizität. Meteorol. Zeitschr. **18**, 17—25, 1901.

On the existence of a new element associated with thorium. Chem. News **84**, 219, 1901.

## Jahr 1902.

**S. J. Allen,** Excited radioactivity from the atmosphere. Roy. Soc. Canada, 26—29. Mai 1902; [Science (N. S.) **15**, 1014, 1902.

— s. **E. Rutherford.**

**A. Aphonassieff** = **Afanassieff,** Expériences sur l'action de quelques minéraux sur une plaque photographique. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 103—106, 1900; [Journ. de Phys. (4) **1**, 50, 1902.

**C. Barus,** The behaviour of the phosphorus emanation in spherical condensers. Phil. Mag. (6) **3,** 80—91, 1902.

**H. Becquerel,** Sur quelques propriétés du rayonnement des corps radioactifs. C. R. **134,** 208—211, 1902.

— La radioactivité de la matière. Rev. gén. des sc. **13,** 603—610, 1902.

— On radioactivity of matter. Roy. Inst., March. 7, 1902; [Chem. News 85, 169—172, 1902.

**O. Behrendsen,** Über die radioaktive, im Uranpech vorkommende „flüchtige Substanz". Phys. Zeitschr. **3,** 572—573, 1902.

**H. Benndorf,** Über ein mechanisch registrierendes Elektrometer für luftelektrische Messungen. Wien. Ber. **111,** 487—512, 1902.

**Berthelot,** Essais sur quelques réactions chimiques déterminées par le radium. Ann. chim. phys. (7) **25,** 452—458, 1902.

— Études sur le Radium. Ann. chim. phys. (7) **25,** 458—463, 1902.

**C. Bloch,** Sur l'émanation du phosphore. C. R. **135,** 1324—1326, 1902.

**G. Le Bon,** La lumière noire et les phénomènes actino-électriques. C. R. **135,** 35—36, 1902.

**Miss H. T. Brooks** s. **E. Rutherford.**

**M. Cantor,** Über den Einfluß von Becquerelstrahlen und elektrostatischen Feldern auf die Funkenentladung. Ann. d. Phys. (4) **9,** 452—457, 1902.

**W. R. Carr,** Radioactivity induced in salts by cathode rays and by the discharge rays from an electrical spark. Roy. Soc. Canada, 26.—29. Mai 1902; [Science (N. S.) **15,** 1014, 1902.

**W. Caspari,** Demonstration zur Wirkung der Becquerelstrahlen. Verh. Berl. Physiol. Ges. 1901/02; [Arch. f. Physiol. 155—156, 1902.

— Beobachtungen über Elektrizitätszerstreuung in verschiedenen Bergeshöhen. Phys. Zeitschr. **3,** 521—525, 1902.

**V. Conrad,** Über die entladende Wirkung verschiedener Elektroden. Wien. Ber. **111,** 333—340, 1902.

— Einige Bemerkungen zur Wolkenelektrizität. Wien. Ber. **111,** 341—344, 1902.

**W. Crookes,** Radioactivity and the electron theory. Roy. Soc. 6. Febr. 1902; [Nature **65,** 400—402, 1902; Proc. Roy. Soc. **69,** 413—422, 1902; [Chem. News 85, 109—112, 1902; [Electrician **48,** 777—779, 1902; [Electr. Rev. **40,** 496—498, 1902.

**P. Curie,** Sur la constante de temps caractéristique de la disparition de la radioactivité induite par le radium dans une enceinte fermée. C. R. **135,** 857—860, 1902.

**Mme Curie,** Sur le poids atomique du radium. C. R. **135,** 161—163, 1902; Chem. News **86,** 61, 1902.

— On the atomic weight of radium. Chem. News **86,** 61, 1902; C. R. **135,** 161—163, 1902.

— s. **P. Curie.**

**P. Curie** et **Mme Curie,** Sur les corps radioactifs. C. R. **134,** 85—87, 1902.

**A. Dastre,** The new radiations, cathode rays and Röntgen rays. Smiths Rep. for 1901, 271—286, 1902.

**H. Dufour,** Substances radioactives. C. R. soc. vaud. 20. Nov. 1901; [Arch. c. phys. et nat. (4) **13**, 185—186, 1902.
— Fluorescence invisible. Arch. sc. phys. et nat. (4) **13**, 537—548, 1902.
— Observations sur les substances radioactives. C. R. des Séances Soc. de Phys. de Genève, 1. Mai 1902; [Arch. sc. phys. et nat. (4) **14**, 86, 1902; C. R. soc. vaud. 21. Mai 1902; [Arch. sc. phys. et nat. (4) **14**, 311—312, 1902; [Bull. soc. vaud. (4) **38**, LI—LII, 1902.
**H. Ebert,** Über die in München im Jahre 1901/02 ausgeführten luftelektrischen Arbeiten. Sitzgs.-Prot. d. luftel. Komm. d. Deleg.-Vers. d. kartellierten Akad. zu Göttingen. Phys. Zeitschr. **4**, 93—96, 1902.
— L'électricité atmosphérique au point de vue de la théorie des électrons. Arch. sc. phys. et nat. (4) **14**, 336—337, 1902.
— u. **P. Ewers,** Über die dem Erdboden entstammende radioaktive Emanation. Phys. Zeitschr. **4**, 162—166, 1902.
**J. Elster,** Über die Herstellung von photographischen Eindrücken durch Becquerelstrahlen, die der atmosphärischen Luft entstammen. Eders Jahrb. f. Photogr. u. Reprod.-Techn. **17**, 89—93, 1902.
— Über gemeinsam mit Herrn Geitel konstruierte transportable Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität der natürlichen Luft. Sitzgs.-Prot. d. luftel. Komm. d. Deleg.-Vers. d. kartellierten Akad. zu Göttingen. Phys. Zeitschr. **4**, 96—97, 1902.
— Über gemeinsam mit Herrn Geitel ausgeführte Versuche über induzierte Radioaktivität der atmosphärischen Luft durch positive Potentiale. Sitzgs.-Prot. d. luftel. Komm. d. Deleg.-Vers. d. kartellierten Akad. zu Göttingen. Phys. Zeitschr. **4**, 97, 1902.
— Dr. V. Cuomos Messungen der Elektrizitätszerstreuung in der freien Atmosphäre auf Capri. Sitzgs.-Prot. d. luftel. Komm. d. Deleg.-Vers. d. kartellierten Akad. zu Göttingen 1902.
— s. **H. Geitel.**
— u. **H. Geitel,** Beschreibung des Verfahrens zur Gewinnung vorübergehend radioakt. Stoffe aus der atmosphär. Luft. Phys. Zeitschr. **3**, 305—310, 1902.
— — Über die Radioaktivität der im Erdboden enthaltenen Luft. Phys. Zeitschr. **3**, 574—577, 1902.
— — Notiz über die photoelektrische Wirksamkeit der durch Becquerelstrahlen gefärbten Salze. Phys. Zeitschr. **4**, 113—114, 1902.
— — Über transportable Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität der Luft. Phys. Zeitschr. **4**, 138—140, 1902.
— — Über die Radioaktivität der natürlichen Luft. Sitzgsber. d. luftel. Komm. d. Deleg.-Vers. d. kartellierten Akad. a. 15. u. 16. Mai 1903; [Natw. Rdsch. **17**, 614—615, 1902.
— — Recherches sur la radioactivité induite par l'air atmosphérique, Arch. de Genève (4) **13**, 113—144, 1902.
— — Über die Herstellung von photographischen Eindrücken durch Becquerelstrahlen, welche der atmosphärischen Luft entstammen. Eders Jahrb. f. Photogr. u. Reprod.-Techn. 1902, 7.
— — Messungen der Elektrizitätszerstreuung in freier Luft. Wien. Anz. 1902, 239—241.

**P. Ewers** s. **H. Ebert.**

**J. F. Exner,** Bericht über die Tätigkeit der luftelektrischen Stationen der Wiener Akademie. Sitzgs.-Prot. d. luftel. Komm. d. Deleg.-Vers. d. kartellierten Akad. zu Göttingen. Phys. Zeitschr. **4,** 90—93, 1902.

**H. Geitel,** Über einige gemeinsam mit Herrn Elster angestellte Versuche über die elektrische Zerstreuung in der Luft. Sitzgs.-Prot. d. luftel. Komm. d. Deleg.-Vers. d. kartellierten Akad. zu Göttingen. Phys. Zeitschr. **4,** 97—99, 1902.

— s. **J. Elster.**

**F. Giesel,** Über radioaktives Blei. Chem. Ber. **35,** 102—105, 1902; Chem. News **85,** 89—90, 1902.

— On radioactive lead. Chem. News **85,** 89—90, 1902; Chem. Ber. **35,** 102—105, 1902.

— Über Radium und radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **35,** 3608—3612, 1902.

— On radium and radioactive substances. Chem. News **86,** 250—251, 1902.

— Über radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, 28. S. Stuttgart, F. Enke, 1902.

— Über Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen. Zeitschr. f. Elektrochem. **8,** 579—585, 1902.

— Über Radiumbromid und sein Flammenspektrum. Phys. Zeitschr. **3,** 578—579, 1902.

**A. Gockel,** Luftelektrische Untersuchungen. Collectanea Friburgiensia. Veröffentlichungen der Univ. Freiburg i. d. Schweiz (N. F.) **4,** 55 S., 1902.

**L. Graetz,** Über eigentümliche Strahlungserscheinungen. Ann. d. Phys. (4) **9,** 1100—1110, 1902; [Phys. Zeitschr. **4,** 160—161, 1902.

**S. G. Grier** s. **E. Rutherford.**

**A. Grusinzew,** Experimentaluntersuchung über die Einwirkung der Radiumstrahlen auf das Entladungspotential. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34,** Phys. Teil, 337—365, 1902.

**F. Harms,** Über die Emanation des Phosphors. Phys. Zeitschr. **4,** 111—113, 1902.

**P. de Heen,** Les phénomènes dits cathodiques et radioactifs et les courants à excessive fréquence. Bull. de Belg. 1902, 694—712.

**A. de Hemptinne,** Über die Einwirkung von radioaktiven Stoffen auf das Leuchten von Gasen. Zeitschr. f. phys. Chem. **41.** 101—102, 1902.

**F. Henning,** Über radioaktive Substanzen. Ann. d. Phys. (4) **7,** 562—575. 1902.

**A. Heydweiller,** Zeitliche Gewichtsveränderungen radioaktiver Substanz. Phys. Zeitschr. **4,** 81—82, 1902.

**K. A. Hofmann,** Über radioaktive Stoffe. I. Über radioaktives Blei, in Gemeinschaft mit Herrn V. Wölfl. Chem. Ber. **35,** 1453—1456, 1902.

— u. **V. Wölfl,** Über das radioaktive Blei. Chem. Ber. **35,** 692—694, 1902.

— u. **F. Zerban,** Über radioaktives Thor. Chem. Ber. **35,** 531—533, 1902; Chem. News **85,** 100—101, 1902.

— — On radioactive thorium. Chem. News **85,** 100—101, 1902; Chem. Ber. **35,** 531—533, 1902.

**W. Kaufmann,** La déviation magnétique et électrique des rayons Becquerel et la masse électromagnétique des électrons. C. R. **135**, 577—579, 1902.

**Lord Kelvin,** Becquerel rays and radioactivity. Nature **67**, 103, 1902.

**P. Köthner,** Selbststrahlende Materie, Atome und Elektronen. Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 1153—1168, 1183—1193, 1902.

**W. Lebedinski,** Wirkung der Strahlen vom Radiumbromid auf die Funkenentladung. Journ. „Elektritschastwo" 1902, 352.

**J. C. Mc Lennan,** On a kind of radioactivity imparted to certain salts by cathode rays. Phil. Mag. (6) **3**, 195—203, 1902.

**W. Marckwald,** Über das radioaktive Wismut (Polonium). Chem. Ber. **35**, 2285—2288, 1902; Verh. d. D. phys. Ges. **4**, 252—254, 1902; 74. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, Karlsbad 1902; [Phys. Zeitschr. **4**, 51—54, 1902; [Natw. Rdsch. **17**, 582, 1902; Chem.-Ztg. **26**, 895—896, 1902.

— Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende. Chem. Ber. **35**, 4239—4241, 1902.

— On radioactive bismuth. Chem. News **86**, 52 u. 53, 1902.

**G. Martin,** The radioactive elements considered as exemples of elements undergoing decomposition at ordinary temperatures. Together with a discussion of their relationship to the other elements. Preliminary note. Chem. News **85**, 205—206, 1902.

**H. Nilsson,** Einige Beobachtungen über die tägliche Variation im Leitungsvermögen der atmosphärischen Luft in Upsala. Öfv. af K. Vet. Ak. Förhandl. **59**, 243—248, 1902.

**A. Nodon,** Recherches sur les phénomènes actino-électriques. C. R. **134**, 1491—1493, 1902.

**G. B. Pegram,** On the electrolysis of solutions of radioactive salts. New York Acad. of Sc., Nov. 3, 1902; [Science (N. S.) **16**, 907, 1902.

**N. Piltschikow,** Champ ionisateur du radium. Mém. prés. au 11e Congr. des Nat. Russ. 1901/02; Journ. Soc. Phys. Chim. Russe **34**, 15, 1902; [Éclair. électr. **33**, 117, 1902.

— Convection actino-électrique. Mém. prés. au 11e Congr. des Nat. Russ. 1901/02; Journ. Soc. Phys. Chim. Russe **34**, 15, 1902; [Éclair. électr. **33**, 117, 1902.

**A. B. Plowman,** Über den Pflanzenwuchs in ionisiertem Boden. Phys. Zeitschr. **4**, 210—212, 1903.

**A. Pochettino** ed **A. Sella,** Conduttività elettrica aquistata dall' aria proveniente da una soffieria ad acqua. Cim. (5) **4**, 203—208, 1902; Linc. Rend. (5) **11** [1], 527—531, 1902.

**O. Rosenheim,** Some observations on the fluorescence and phosphorescence of diamonds, and their influence on the photographic plate. Chem. News **86**, 247, 1902,

**E. Rutherford,** Penetrating rays from radium. Roy. Soc. Canada, 26.—29. Mai 1902; [Science (N. S.) **15**, 1013, 1902.

— Penetrating rays from radio-active substances. Nature **66**, 318—319, 1902.

— Sehr durchdringende Strahlen von radioaktiven Substanzen. Phys. Zeitschr. **3**, 517—520, 1902.

**E. Rutherford,** Radioactive emanations from thorium and radium. Roy. Soc. Canada 26—29, Mai 1902; [Science (N. S.) **15**, 1013, 1902.

— An investigation of the radioactive emanation produced by thorium compounds. Chem. Soc. January 16, 1902; Proc. Chem. Soc. **18**, 2—5, 1902; [Chem. News **85**, 55—56, 1902.

— Übertragung erregter Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **3**, 210—214, 1902.

— Versuche über erregte Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **3**, 254—257, 1902.

— and **S. J. Allen,** Excited radioactivity and ionization of the atmosphere. Phil. Mag. (6) **4**, 704—724, 1902.

— — Erregte Radioaktivität und in der Atmosphäre hervorgerufene Ionisation. Phys. Zeitschr. **3**, 225—230, 1902.

— and **Miss H. T. Brooks,** The new gas from radium. Proc. and Trans. Roy. Soc. Canada (2) **7**, 21—27, 1901; [Chem. News **85**, 196—197, 1902.

— — Comparison of the radiations from radioactive substances. Phil. Mag. (6) **4**, 1—23, 1902.

— and **S. G. Grier,** Deviable rays of radioactive substances. Phil. Mag. (6) **4**, 315—330, 1902.

— — Magnetische Ablenkbarkeit der Strahlen von radioaktiven Substanzen. Phys. Zeitschr. **3**, 385—390, 1902.

— and **F. Soddy,** The cause and nature of radioactivity. Part. I. Phil. Mag. (6) **4**, 370—396, 1902; Proc. Chem. Soc. **18**, 2—5, 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 81—109, 1902; Berichtigung **43**, 759, 1903.

— — The cause and nature of radioactivity. Part. II. Phil. Mag. (6) **4**, 569—585, 1902; Chem. Soc. May. 15, 1902; [Chem. News **85**, 261, 1902; Proc. Chem. Soc. **18**, 120—121, 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 174—193, 1902.

— — The radioactivity of thorium compounds I. An investigation of the radioactive emanation. Journ. Chem. Soc. **81**, 321—350, 1902; Chem. News **85**, 271—272, 282—286, 293—295, 304—308, 1902.

— — The radioactivity of thorium compounds II. The cause and nature of radioactivity. Journ. Chem. Soc. **81**, 837—860, 1902; Chem. News **86**, 97—101, 132—135, 169—170, 1902.

— — Note on the condensation points of the thorium- and radium-emanations. Chem. Soc. London, 19. Nov. 1902; [Chem. News **86**, 291, 1902; Proc. Chem. Soc. **18**, 219—220, 1902; [Chem. Zentralbl. 1903, **1**, 68.

**W. Schiptschinsky,** Bemerkungen zur Arbeit von W. Lewy: Über die Elektrizitätszerstreuung in der Luft. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 47—48, 1902.

**G. C. Schmidt,** Über die Emanation des Phosphors. Phys. Zeitschr. **3**, 475—481, 1902.

— Das Problem der Urmaterie. Chem. Zeitschr. 1, 177—179, 209—211, 1902.

**A. Sella,** Ricerche di radioattività indotta. Lincei Rend. (5) **11** [1], 57—58, 242—245, 369—373; **11** [2], 81—89, 1902; Cim. (5) **3**, 138—139; **4**, 131—139, 1902.

**A. Sella,** s. **A. Pochettino.**

**F. Soddy,** The radioactivity of the uranium. Proc. Chem. Soc. **18**, 121—

122, 1902; Journ. Chem. Soc. **81**, 860—865, 1902; Chem. Soc. May 15. 1902; [Chem. News **85**, 262, 1902; **86**, 199—200, 1902.

**F. Soddy** s. **E. Rutherford.**

**R. M. Stewart,** Radioactivity induced in substances exposed to the action of atmospheric air. Roy. Soc. Canada 26.—29. Mai 1902; [Science (N. S.) **15**, 1014, 1902.

**J. J. Thomson,** Experiments on induced radioactivity in air, and on the electrical conductivity produced in gases when they pass trough water. Phil. Mag. (6) **4**, 352—367, 1902.

— On induced radioactivity. Phil. Soc. Cambridge, March 3, 1902; [Nature **65**, 550, 1902; Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 504, 1902; Electrician **49**, 870—872, 1902.

**Th. Tommasina,** Sur l'absorption de la radioactivité par les liquides. C. R. **134**, 900—902, 1902.

— Sur l'induction radiante et sur l'existence de rayons qui subissent la réflexion dans le rayonnement émis par un mélange de chlorures de radium et de baryum. C. R. Séances Soc. Phys. de Genève 9. Jan. 1902; Arch. sc. phys. et nat. (4) **13**, 261—273, 297—303, 1902.

— Über Strahlungsinduktion. Phys. Zeitschr. **3**, 495—497, 1902.

— Über das Vorhandensein von reflektierbaren Strahlen in der von einer Mischung von Radium- und Baryumchlorid ausgesandten Strahlung. Phys. Zeitschr. **3**, 497—498, 1902.

**C. T. R. Wilson,** On radioactive rain. Cambr. Phil. Soc., May 5, 1902; [Nature **66**, 143, 1902; Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 428—430, 1902.

**V. Wölfl** s. **K. A. Hofmann.**

**F. Zerban** s. **K. A. Hofmann.**

The Bequerel rays in meteorology. Monthly weather Rev. **30**, 577—579, 1902.

## Jahr 1903.

**W. Ackroyd,** A new case of phosphorescence induced by radium bromide. Nature **68**, 269—270, 1903.

— Experiments and observations with radium compounds. Brit. Ass. Southport, 1903; [Chem. News **88**, 205—206, 1903.

**E. D. Adams,** Measurements of radio-activity. Electr. World; [Journ. Frankl. Inst. **156**, 424, 1903.

**E. P. Adams,** Water radioactivity. Phil. Mag. (6) **6**, 563—569, 1903.

**H. S. Allen,** Radio-activity. Engineering **76**, 781—783, 1903.

— Radio-active gas from bath mineral waters. Nature **68**, 343, 1903.

— s. **Lord Blythswood.**

**S. J. Allan (= S. J. Allen),** Radioactivity of freshly fallen snow. Amer. Phys. Soc. Dec. 31, 1902; [Science (N. S.) **17**, 183, 1903; Monthly Weather Review **30**, 576—577, 1903; [Phys. Rev. **16**, 237—238, 1903; **16**, 306—310, 1903.

— s. **E. Rutherford.**

**H. K. Anderson** s. **W. B. Hardy.**

**H. E. Armstrong,** The assumed radio-activity of ordinary materials. Nature **67**, 414, 1903.

— and **T. M. Lowry,** The phenomena of luminosity and their possible correlation with radio-activity. Chem. News **88**, 89—92, 1903.

**E. van Aubel,** Action des corps radioactifs sur la conductibilité électrique du sélénium. C. R. **136**, 929—930, 1903.

— Die Einwirkung von radioaktiven Körpern auf die elektrische Leitfähigkeit des Selens. Phys. Zeitschr. **4**, 807—808, 1903.

— Sur la conductibilité électrique du sélénium en présence des corps traités par l'ozone. C. R. **136**, 1189—1190, 1903.

— Über die elektrische Leitfähigkeit des Selens bei Anwesenheit von mit Ozon behandelten Körpern. Phys. Zeitschr. **4**, 808—809, 1903.

**G. F. Barker,** Radioactivity of Thorium minerals. Sill. Journ. **16**, 161—168, 1903.

**H. T. Barnes** s. **E. Rutherford.**

**C. Barus,** Bemerkungen über die Schmidtsche Theorie der Phosphoremanation. Ann. d. Phys. (4) **11**, 1142—1143, 1903.

**Ch. Baskerville** s. **G. F. Kunz.**

**A. Becker,** Über die Leitfähigkeit fester Isolatoren unter dem Einfluß von Radiumstrahlen. Ann. d. Phys. (4) **12**, 124—143, 1903.

**H. Becquerel,** Sur la déviabilité magnétique et la nature de certains rayons émis par le radium et le polonium. C. R. **136**, 199—203, 1903.

— Sur le rayonnement du polonium et du radium. C. R. **136**, 431—434, 1903.

— Sur le rayonnement du polonium et sur le rayonnement secondaire qu'il produit. C. R. **136**, 977—982, 1903.

— Conductibilité et ionisation résiduelle de la paraffine solide, sous l'influence du rayonnement du radium. C. R. **136**, 1173—1177, 1903.

— Sur une propriété des rayons $\alpha$ du radium. C. R. **136**, 1517—1522, 1903.

— Sur la phosphorescence scintillante que présentent certaines substances sous l'action des rayons du radium. C. R. **137**, 629—634, 1903.

— Recherches sur une propriété nouvelle de la matière; activité radiante spontanée ou radioactivité de la matière. 361 S. Paris, Typographie de Firmin-Didot et Cie, 1903; Mém. de l'Acad. des sc. de l'Inst. de France **46**, 1—360, 1903.

**N. N. Beketow,** Die chemische Energie im Zusammenhange mit den Erscheinungen, welche das Radium darstellt. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 35 (Chem. Teil), 189—197, 1903; [Journ. Chem. Soc. **84**, Abschn. II, 623, 1903.

**T. P. Black,** A simple method of showing the great penetrating powers of certain radium rays. Electrician **51**, 732, 1903.

**L. Bleekrode,** Über einige Versuche mit flüssiger Luft. Radioaktivität des Poloniums. Ann. d. Phys. (4) **12**, 218—223, 1903.

— Berichtigung. Ann. d. Phys. (4) **12**, 895, 1903.

**E. Bloch,** Sur l'ionisation du phosphore. Soc. franç. de Phys. Nr. 190, 2—3, 903.

**Lord Blythswood** and **H. S. Allen,** Radium radiation and contact electricity. Phil. Mag. (6) **6,** 701—707, 1903.

**R. H. Bradbury** s. **E. A. Partridge.**

Miss **H. T. Brooks** s. **E. Rutherford.**

**H. A. Bumstead** and **L. P. Wheeler,** Note on a radioactive gas in surface water. Sill. Journ. (4) **16,** 328, 1903.

**E. F. Burton,** The radioactivity of ordinary materials. Amer. Phys. Soc., Dec. 29—31, 1903; [Science (N. S.) **19,** 331, 1904; [Phys. Rev. **18,** 188—191, 1904.

— On the character of the radiation from ordinary metals. Abstract of a paper presented at the meeting of the Physical Society held on December 30, 1903. [Phys. Rev. **18,** 188—191, 1904.

— s. **J. C. Mc Lennan.**

**H. L. Cooke,** A penetrating radiation from the earth's surface. Phil. Mag. (6) **6,** 403—411, 1903.

— Penetrating radiation from the earth's surface. Amer. Phys. Soc., Dec. 31, 1902; [Science (N. S.) **17,** 182—183, 1903.

— s. **E. Rutherford.**

**Th. des Coudres,** Zur elektrostatischen Ablenkbarkeit der Rutherfordstrahlen. Phys. Zeitschr. **4,** 483—485, 1903.

**W. Crookes,** The emanations of radium. Roy. Soc., March 19, 1903; Nature **67,** 522—524, 1903; [Chem. News **87,** 157—158, 1903; Proc. Roy. Soc. **71,** 405—409, 1903; Electrician **50,** 986—987, 1903.

— The mistery of radium. Chem. News **87,** 158, 1903.

— The mistery of radium. Chem. News **87,** 184, 1903.

— Certain properties of the emanations of radium. Chem. News **87,** 241, 1903.

— Modern views on matter: the realization of a dream. Addr. Congr. Appl. Chem. Berlin, June 5, 1903; Science (N. S.) **17,** 993—1003, 1903.

— Spinthariscope. Soc. franç. de Phys. Nr. 200, 1.

— and **J. Dewar,** Note on the effect of extreme cold on the emanations of radium. Roy. Soc. London, May 28, 1903; [Nature **68,** 213, 1903; Chem. News **88,** 25—26, 1903; Proc. Roy. Soc. **72,** 69—71, 1903.

**P. Curie,** Sur les recherches récentes relatives aux corps radioactifs. Soc. franç. de Phys, Nr. 196, 7—8, 1903.

— Spinthariscope de Sir William Crookes. Soc. franç. de Phys. Nr. 200, 1, 1903; Bull. séanc. soc. franç. de Phys. 1903, 52*.

— Sur le dégagement de chaleur spontané du radium. Soc. franç. de Phys. Nr. 200, 2, 1903; Bull. séances 1903, 52*—53*.

— Production de la phosphorescence d'un grand nombre de corps par l'émanation du radium. Soc. franç. de Phys. Nr. 200, 3, 1903; Bull. séances 1903, 53*—54*.

— Sur la radioactivité induite et sur l'émanation du radium. C. R. **136,** 223—226, 1903.

— Recherches récentes sur la radioactivité. Journ. chim. phys. **1,** 408—449, 1903; [Soc. franç. de Phys. Nr. 196, 7—8, 1903; [Bull. séances 1903, 31*—33*

**P. Curie,** Radium. Roy. Inst. 1903; [Electrician **51**, 403—404, 1903.
— Über das Gesetz des Verschwindens der in einem geschlossenen Raume induzierten Aktivität sowie über die Radiumemanation. Phys. Zeitschr. **4**, 314—318, 1903.
**Mme Curie,** Recherches sur les substances radio-actives. Thèse, 142 S. Paris, Gauthier-Villars, 1903.
— Recherches sur les substances radioactives. Ann. chim. phys. (7) **30**, 99—203, 289—326.
— Radio-active Substances. Chem. News **88**, 85—86, 97—99, 134—135, 145—147, 159—160, 169—171, 175—177, 187—188, 199—201, 211—212, 223—224, 235—236, 247—249, 259—261, 271—272, 1903.
— Über den radioaktiven Stoff „Polonium". Phys. Zeitschr. **4**, 234—235, 1903.
— Über das Atomgewicht des Radiums. Phys. Zeitschr. **4**, 456—457, 1903.
— s. **P. Curie.**
**P. Curie** et **J. Danne,** Sur la disparition de la radioactivité induite par le radium sur les corps solides. C. R. **136**, 364—366, 1903.
— — Sur l'émanation du radium et son coefficient de diffusion dans l'air. C. R. **136**, 1314—1316, 1903.
— et **A. Laborde,** Sur la chaleur dégagée spontanément par les sels de radium. C. R. **136**, 673—675, 1903.
— — Heat evolved by radium salts. Chem. News **87**, 159, 1903.
— — On the heat developed spontaneously by the salts of radium. Electrician **50**, 970—991, 1903.
**J. Danne** s. **P. Curie.**
**J. Danysz,** De l'action pathogène des rayons et des émanations émis par le radium sur différents tissus et différents organismes. C. R. **136**, 461—464, 1903.
— De l'action du radium sur les différents tissus. C. R. **137**, 1296—1298, 1903.
**G. H. Darwin,** Radio-activity and the age of the sun. Nature **68**, 496, 1903.
**A. Debierne,** Sur la radioactivité induite provoquée par les sels d'actinium. C. R. **136**, 446—449, 1903.
— Sur la production de la radioactivité induite par l'actinium. C. R. **136**, 671—673, 1903.
**J. Dewar** s. **W. Crookes.**
**H. H. Dixon,** Radium and plants. Nature **69**, 5, 1903.
— and **J. T. Wigham,** Action of radium on bacteria. Nature **69**, 81, 1903.
**O. Dony-Hénault,** (Radioaktivität des Wasserstoffsuperoxyds). Travaux de Laboratoire de l'Institut Solvay. Physiologie **6**, 1903, 13 S.; [Chem. Zentralbl. **2**, 1303, 1903; Bull. de l'Assoc. Belg. des Chim. **17**, 365—373, 1903.
**E. Dorn,** Beseitigung elektrostatischer Einflüsse bei Wägungen durch Radium. Verh. d. D. phys. Ges. **5**, 189—192, 1903.
— Eine merkwürdige Beobachtung mit Radium. Phys. Zeitschr. **4**, 507—508, 1903.

**E. Dorn,** Versuch über die zeitliche Gewichtsänderung von Radium. Phys. Zeitschr. **4**, 530—531, 1903.

**J. J. E. Durack,** On the specific ionization produced by the corpuscles given out by radium. Phil. Mag. (6) 5, 550—561, 1903.

**H. Ebert,** Über die Möglichkeit, radioaktivierende Emanationen in flüssiger Luft anzureichern. Münchener Ber. **33**, 133—170, 1903.

**J. Elster u. H. Geitel,** Über die durch radioaktive Emanation erregte scintillierende Phosphoreszenz der Sidot-Blende. Phys. Zeitschr. **4**, 439—440, 1903.

— — On the scintillating phosphorescence of Sidot's blende caused by radio-active emanation. Chem. News **88**, 37, 1903.

— — Über die Ionisierung der Luft bei der langsamen Oxydation des Phosphors. Phys. Zeitschr. **4**, 457—460, 1903.

— — Über die radioaktive Emanation in der atmosphärischen Luft. Münchener Ber. 1903, 301—322.

— — Über die radioaktive Emanation in der atmosphärischen Luft. Phys. Zeitschr. **4**, 522—530, 1903.

— — On the radio-active emanation in the atmospheric air. Chem. News **88**, 29—32, 52—54, 1903.

— — Über die radioaktive Emanation in der atmosphärischen Luft. Denkschr. d. Komm. f. luftelektr. Forschungen der Delegierten der kartellierten Akad. u. gel. Ges. f. d. Vers. in München 1903, 45—76.

**J. D. Everett,** Analogue to the action of radium. Nature **67**, 535—536, 1903.

**A. Exner,** Bericht über die bisher gemachten Erfahrungen bei der Behandlung von Carcinomen und Sarkomen mit Radiumstrahlen. Wien. Anz. 1903, 265—266.

**S. Exner,** Einige Beobachtungen über die durch Radiumstrahlen in den tierischen Geweben erzeugte Phosphoreszenz. Zentralbl. f. Physiol. **17**, 178—179, 1903; [Chem. Zentralbl. **74**, II, 276, 1903.

**C. Forch,** Bewirken radioaktive Substanzen eine Absorption von Gravitationsenergie? Phys. Zeitschr. **4**, 318—319, 1903.

— Weitere Versuche zur Frage: „Bewirken radioaktive Substanzen eine Absorption von Gravitationsenergie?" Phys. Zeitschr. 4, 443—445, 1903.

**F. C. Gates,** Effect of heat on excited radioactivity. Phys. Rev. **16**, 300—305, 1903.

— On a special type of radioactivity. Amer. Phys. Soc., Oct. 31, 1903; [Science (N. S.) **18**, 663, 1903; [Phys. Rev. **17**, 499—501, 1903.

— On the nature of certain radiations from the sulphate of quinine. Amer. Phys. Soc., New York, Oct. 31, 1903; [Phys. Rev. **17**, 499—501, 1903.

**R. Geigel,** Über Absorption von Gravitationsenergie durch radioaktive Substanz. Ann. d. Phys. (4) **10**, 429—435, 1903.

— Entgegnung auf die Bemerkungen der Herren Carl Forch und Gottlieb Kučera. Phys. Zeitschr. **4**, 353—354, 1903.

**H. Geitel** s. **J. Elster.**

**N. Georgiewsky,** Die Wirkung von Radium auf die Abkühlungsgeschwindigkeit eines warmen elektrisierten Körpers. Journ. de russ. phys.-chem. Ges. 35, 553—564, 1903; [Chem. Zentralbl. **1**, 633, 1904.

**F. Giesel,** Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium. Chem. Ber. **36**, 342—347, 1903.
— On the „emanation substance" from pitchblende and on radium. Chem. News **87**, 97—98, 1903.
— Über Polonium. Chem. Ber. **36**, 728—729, 1903.
— Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums. Chem. Ber. **36**, 2368—2370, 1903.
— On polonium and the inducting character of radium. Chem. News **88**, 61, 1903.
— Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums. Chem. Ber. **36**, 2369—2370, 1903.

**J. H. Glew,** Radiumfluorescence. Nature **68**, 200, 1903.

**A. Gockel,** Über die Emanation des Phosphors. Phys. Zeitschr. **4**, 602—04, 1903.
— Über die Emanation der Bodenluft. Phys. Zeitschr. **4**, 604—605, 1903.

**E. Goldstein,** Über einige Versuche mit dem Gieselschen Emanationskörper. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 392—403, 1903.

**W. J. Hammer,** Radium, Polonium and Actinium. Chem. News **87**, 25—27, 1903.
— Radium and other radio-active substances with a consideration of phosphorescent and fluorescent substances. The properties and applications of selenium and the treatment of disease by the ultra-violet light. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **3**, Appendix, 72 S., 1903; Trans. Amer. Inst. Electr. Engin. **20**, 541—613, 1903.
— Radium, and other radio-active substances; polonium, actinium, thorium; with consideration of phosphorescent and fluorescent substance; selenium; treatment of disease by ultra-violet light. 80 S. London, Low 1903; [Electr. Rev. **42**, 572—576, 1903.
— Certain points connected with excited radioactivity. Amer. Phys. Soc., Oct. 31, 1903; [Science (N. S.) **18**, 663, 1903.

**J. Härdén,** Über das Leuchten des Urannitrates. Phys. Zeitschr. **4**, 306—307, 1903.

**W. B. Hardy,** On the influence of electrons on colloidal solutions. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 201, 1903.
— The action of salts of radium upon globulins. Chem. News **88**, 73, 1903.
— On the oxidising action of the rays from radium bromide as shown by the decomposition of jodoform. Roy. Soc. London, June 18, 1903; [Nature **68**, 431—432, 1903; Proc. Roy. Soc. **72**, 200—204, 1903.
— Radium and the cosmical time scale. Nature **68**, 548, 1903.
— and **H. K. Anderson,** On the sensation of light produced by radium rays and its relation to the visual purple. Roy. Soc. London. 19. Nov. 1903; Proc. Roy. Soc. **72**, 393—398, 1903; [Nature **69**, 94, 1903.
— and **E. G. Willcock,** On the oxidising action of the rays from radium bromide as shown by the decomposition of jodoform. Roy. Soc. London, June 18, 1903; [Nature 68, 431—432, 1903; Proc. Roy. Soc. **72**, 200—204, 1903.

**F. Harms,** Über die Emanation des Phosphors. Phys. Zeitschr. **4**, 436—439, 1903.

**N. Hesehus,** Thermische Wirkungen der Radiumstrahlen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 453—458, 525—530, 1903.

**F. Himstedt,** Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen. Ber. Naturf.-Ges. Freiburg **14**, 181—189, 1903.

**K. A. Hofmann,** Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. 54 S. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1903.

— Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **1**, 79—84, 1903.

— u. **V. Wölfl,** Das radioaktive Blei als primär wirksamer Stoff. Chem. Ber. **36**, 1040—1047, 1903.

— — Radio-active lead as a primarily active substance. Chem. News **87**, 241—243, 1903.

— u. **F. Zerban,** Über radioactives Thor. Chem. Ber. **36**, 3093—3096, 1903; Chem. News **88**, 226—227, 1903.

— — On radio-active thorium. Chem. News **88**, 226—271, 1903.

**Lady Huggins** s. **W. Huggins.**

**W. Huggins,** On the spectrum of the spontaneous luminous radiation of radium at ordinary temperatures. Proc. Roy. Soc. **72**, 196—199, 1903.

— and **Lady Huggins,** On the spectrum of the spontaneous luminous radiation of radium at ordinary temperatures. Astrophys. Journ. **18**, 151—155, 1903; Proc. Roy. Soc. **72**, 196—199, 1903.

— — Further observations on the spectrum of the spontaneous luminous radiation of radium at ordinary temperatures. Proc. Roy. Soc. **72**, 409—413, 1903; Astrophys. Journ. **18**, 390—395, 1903.

**F. N. Indrickson,** Experiments with radium bromid. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35** (2), 149—154, 1903; [Journ. chem. soc. **84**, Abschn. II, 346—347, 1903.

**J. Joly,** Radium and the sun's heat. Nature **68**, 548, 1903.

— s. **R. J. Strutt.**

**W. Kaufmann,** Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn R. Geigel: Über die Absorption von Gravitationsenergie durch radioaktive Substanz. Ann. d. Phys. (4) **10**, 894—896, 1903.

**Lord Kelvin,** Nature of the processes going on in radio-active materials. Brit. Ass. Southport, 1903; [Nature **68**, 611, 1903.

**F. Kohlrausch,** Beobachtungen an Becquerelstrahlen und Wasser. Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 261—262, 1903.

**A. Korn** u. **E. Strauß,** Über die Strahlungen des radio-aktiven Bleis. Ann. d. Phys. (4) **11**, 397—404, 1903.

— — Sur les rayons émis par le plomb radioactif. C. R. **136**, 1312—1313, 1903.

**A. Korolkow,** Die Ablenkung der Becquerelstrahlen im Magnetfelde. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 453—458, 1903.

**P. Köthner,** Selbststrahlende Materie, Atome und Elektronen. Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 1153—1168, 1183—1193, 1902; [Chem. Zentralbl. 1, 4, 1903.

— Neue Forschungen auf dem Gebiete der selbststrahlenden Materie. Sitzber. d. Naturf.-Ges. Halle, 24. Oktober 1902; Zeitschr. f. Naturw. 75, 124—127, 1903.

**G. Kučera,** Eine Bemerkung zur Arbeit des Herrn R. Geigel: Über Absorption von Gravitationsenergie etc. Phys. Zeitschr. 4, 319—320, 1903.

**G. F. Kunz** and **Ch. Baskerville,** The action of radium, Roentgen rays and ultra-violet light on minerals and gems. New York Acad. of Sc., Oct. 6, 1903; Science (N. S.) 18, 769—783, 1903; Chem. News 89, 1—6, 1904.

**A. Laborde** s. **P. Curie.**

**Ch. Lagrange,** The source of radium energy. Nature 68, 269, 1903.

**S. Leduc,** Sur la scintillation du sulfure de zinc phosphorescent. C. R. 137, 949, 1903.

**J. C. Mc Lennan,** Induced radioactivity excited in air at the foot of waterfalls. Phil. Mag. (6) 5, 419—428, 1903.

— Induced radioactivity excited in air at the foot of waterfalls. Amer. Phys. Soc., Dec. 31, 1902; Univ. of Toronto. Studies. Phys. Sc. Ser. Nr. 1, 1—13, 1903; Phys. Rev. 16, 238—243, 1903.

— Induzierte Radioaktivität, die in Luft am Fuße eines Wasserfalles erregt wird. Phys. Zeitschr. 4, 295—298, 1903.

— and **E. F. Burton,** On the radioactivity of metals generally. Phil. Mag. (6) 6, 343—350, 1903; Roy. Soc. Canada, 18. Mai 1903.

— — Über die Radioaktivität der Metalle im allgemeinen. Phys. Zeitschr. 4, 553—556, 1903.

**F. von Lerch,** Über die induzierte Thoraktivität. Ann. d. Phys. (4) 12, 745—766, 1903.

**O. Lodge,** Radium emission. Nature 67, 511, 1903.

— Note on the probable occasional instability of all matter. Electrician 51, 419, 1903; Nature 68, 128—129, 1903.

**T. M. Lowry** s. **H. E. Armstrong.**

**W. Marckwald,** Über das radioaktive Wismut (Polonium). Verh. 74. Vers. D. Naturf. u. Ärzte, Karlsbad 1902, 2 (1), 24—25, 1903.

— Über radioaktive Stoffe. Ber. d. pharm. Ges. 13, 11—20, 1903; [Chem. Zentralbl. 1, 612, 1903; [Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 698—699, 1903.

— Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende. III. Chem. Ber. 36, 2662—2667, 1903.

— On the radio-active constituent of the bismuth from Joachimsthal pitchblende. III. Chem. News 88, 224—226, 1903.

**G. Martin,** Radium and helium. Chem. News 88, 147, 1903.

— Cosmical radio-activity. Chem. News 88, 197, 1903.

**W. Mecklenburg,** Über die Radioaktivität. Das Weltall 4, 7—12, 35—38, 1903.

**J. W. Mellor,** The thermal energy of radium salts. Nature 67, 560, 1903.

**E. Merritt,** Recent developments in the study of radio-active substances. Science (N. S.) 18, 41—47, 1903.

**J. Meyer,** Über radioaktive Stoffe. Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 775—776, 1903.

**F. J. Micheli** s. **Ed. Sarasin.**

**A. Nodon,** Étude sur les phénomènes radio-actiniques. L'Électricien 25, 373—374, 1903.

**E. A. Partridge** and **R. H. Bradbury,** Radio-activity. Journ. Frankl. Inst. 156, 321—334, 1903.

**G. B. Pegram,** Secondary radioactivity in the electrolysis of thorium solutions. Phys. Rev. 17, 424—440, 1903.

— Experiments on the electrolysis of radioactive substances. Annals of the New York Acad. of Sc. 15, 78—79, 1903.

**G. Pellini,** Radioattività e peso atomico del tellurio. Gaz. chim. ital. 33 (2), 35—42, 1903; [Chem. Zentralbl. 2, 981, 1903.

**J. Precht** s. **C. Runge.**

**W. Ramsay,** A new development of the radium mystery. Chem. News 88, 40, 1903.

— and **F. Soddy,** Gases occluded by radium bromide. Nature 68, 246, 1903.

— — Versuche über Radioaktivität und die Entstehung von Helium aus Radium. Phys. Zeitschr. 4, 651—653, 1903; Natw. Rdsch. 18, 453—455, 1903; [Nature 68, 354—355, 1903; Proc. Roy. Soc. 72, 204—207, 1903; Chem. News 88, 100—101, 1903.

**F. Re,** Hypothèse sur la nature des corps radioactifs. C. R. 136, 1393—1395, 1903.

**F. Richarz** u. **R. Schenck,** Über Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons. Berl. Ber. 1903, 1102—1106.

**E. Riecke,** Neuere Anschauungen der Elektrizitätslehre mit besonderer Beziehung auf Probleme der Luftelektrizität. Denkschr. d. Komm. f. luftelektr. Forschungen der Delegierten der kartellierten Akad. u. gel. Ges. f. d. Vers. in München 1903, 1—35.

— Beiträge zu der Lehre von der Luftelektrizität. Ann. d. Phys. (4) 12, 52—84, 1903.

**F. Rinne,** Verwandtschaft von Bromradium und Brombaryum in kristallographischer Hinsicht. Zentralbl. f. Mineralogie, Geologie etc. 1903, 134—141.

**C. Runge** u. **J. Precht,** Über die Wärmeabgabe des Radiums. Berl. Ber. 1903, 783—786.

— — Über das Bunsenflammenspektrum des Radiums. Ann. d. Phys. (4) 10, 655—657, 1903.

— — On the flame spectrum of radium. Astrophys. Journ. 17, 147—150, 1903.

— — Über das Funkenspektrum des Radiums. Ann. d. Phys. (4) 12, 407—412, 1903.

— — Die Stellung des Radiums im periodischen System nach seinem Spektrum. Phys. Zeitschr. 4, 285—287, 1903.

— — The position of radium in the periodic system according to its spectrum. Phil. Mag. (6) 5, 476—481, 1903; [Chem. News 87, 145—146, 1903; Astrophys. Journ. 17, 232—239, 1903.

**E. Rutherford,** Excited radioactivity and the method of its transmission. Phil. Mag. (6) **5**, 95—117, 1903.
— Deviation of rays from radium. Phys. Rev. **16**, 181—182, 1903.
— Magnetic and electrical deviation of the easily absorbed rays from radium. Amer. Phys. Soc., Dec. 31, 1902; [Science (N. S.) **17**, 182, 1903; [Phys. Rev. **16**, 181—182, 1903; Phil. Mag. (6) **5**, 177—178, 1903.
— Die magnetische und elektrische Ablenkung der leicht absorbierbaren Radiumstrahlen. Phys. Zeitschr. **4**, 235—240, 1903.
— Some remarks on radioactivity. Phil. Mag. (6) **5**, 481—485, 1903.
— Does the radioactivity of radium depend upon its concentration? Amer. Phys. Soc. Dec. 30, 1903; [Phys. Rev. **18**, 117—118, 1904; [Science (N. S.) **19**, 331, 1904.
— Radio-activity of ordinary materials. Nature **67**, 511—512, 1903.
— Radio-active processes. Phys. Soc. June 5, 1903; [Chem. News **87**, 297—298, 1903; Proc. Phys. Soc. London **18**, 595—600, 1903; [Nature **68**, 163, 1903.
— The amount of emanation and helium from radium. Nature **68**, 366—367, 1903.
— Nature of the emanations from radio-active substances. Brit. Ass. Southporth 1903; [Nature **68**, 610, 1903.
— und **S. J. Allen,** Erregte Radioaktivität und Ionisierung der Atmosphäre. Natw. Rdsch. **18**, 145—147, 1903.
— and **H. T. Barnes,** The heating effect of the radium emanation. Amer. Phys. Soc., Dec. 29—31, 1903; [Science (N. S.) **19**, 331, 1903; [Phys. Rev. **18**, 118—120, 1904; Phil. Mag. (6) **7**, 202—219, 1904.
— — Heating effect of the radium emanation. Nature **68**, 622, 1903.
— — Heating effect of the radium emanation. Nature **69**, 126, 1903.
— and **H. L. Cooke,** A penetrating radiation from the earth's surface. Amer. Phys. Soc., Dec. 31, 1902; [Phys. Rev. **16**, 183, 1903; [Science (N. S. **17**, 183, 1903.
— and **F. Soddy,** The radioactivity of uranium. Phil. Mag. (6) **5**, 441—445, 1903.
— — A comparative study of the radioactivity of radium and thorium. Phil. Mag. (6) **5**, 445—457, 1903.
— — Condensation of the radioactive emanations. Phil. Mag. (6) **5**, 561—576, 1903.
— — (Mitteilung über die Kondensationspunkte der Thorium- und Radiumemanationen.) Proc. Chem. Soc. **18**, 219—220, 1902; [Chem. Zentralbl. **1**, 68, 1903.
— — Radioactive change. Phil. Mag. (6) **5**, 576—591, 1903.
— — Berichtigung. Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 759, 1903.
**W. Saake,** Messungen des elektrischen Potentialgefälles, der Elektrizitätszerstreuung und der Radioaktivität der Luft im Hochtal von Arosa (Schweiz). Phys. Zeitschr. **4**, 626—632, 1903.
**G. Sagnac,** Les propriétés nouvelles du radium. Journ. de Phys. (4) **2**, 545—548, 1903.
**F. Sanford,** On an undescribed form of radiation. Phys. Rev. **17**, 441—459, 1903.

**Ed. Sarasin, Th. Tommasina** et **F. J. Micheli,** Résumé de quelques expériences faites à l'aide de l'électroscope à aspirateur d'Ebert. 86. sess. Soc. Helv. des. sc. nat. Locarno 1903; [Arch. sc. phys. et nat. (4) **16**, 462—465, 1903.

**R. Schenck** s. **F. Richarz.**

**G. C. Schmidt,** Über die Emanation des Phosphors. Phys. Zeitschr. **4**, 293—295, 1903.

— Über die Emanation des Phosphors. Ann. d. Phys. (4) **10**, 704—729, 1903.

**A. Schuster,** Heating effect of the radium emanation. Nature **69**, 5,55, 1903.

**G. Schwarz,** Über die Wirkung der Radiumstrahlen. Pflügers Arch. **100**, 532—546, 1903; [Chem. Zentralbl. **1**, 304—305, 1904.

**E. v. Schweidler,** Über die angebliche Radioaktivität und die Lumineszenz von Reten. Phys. Zeitschr. **4**, 521—522, 1903.

**Scott,** Radioactive substances. Trans. Amer. Inst. Electr. Engin. **20**, 537—539, 1903.

**S. Skinner,** Note on the action of radium rays on mercurous salts. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 260—261, 1903.

**F. Soddy,** Radio-activity. Electrician **52**, 7—10, 43—45, 81—82, 131—132, 162—163, 198—200, 254—255, 296—298, 322—323, 377—379, 1903.

— (Einige neue Fortschritte bezüglich der Radioaktivität.) Contemporary Review 708, 1903; [Chem. Zentralbl. **2**, 91, 1903.

— s. **E. Rutherford.**

**J. Stark,** Die Ursache und Natur der Radioaktivität nach den Untersuchungen von E. Rutherford und F. Soddy. Natw. Rdsch. **18**, 2—4, 17—18, 29—30, 1903.

— Entstehung von Helium aus Radium. Natw. Rdsch. **18**, 429—430, 1903.

— Die Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome. VIII u. 57 S. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1903.

**E. Strauß** s. **A. Korn.**

**R. J. Strutt,** Radio-activity of ordinary materials. Nature **67**, 369—370, 439.

— Radioactivity of ordinary materials. Nature **67**, 439, 1903.

— Radioactivity of ordinary materials. Phil. Mag. (6) **5**, 680—685, 1903.

— Energy emitted by radioactive bodies. Nature **68**, 6, 1903.

— Radium. Electrician **51**, 865, 1903.

— On the intensely penetrating rays of radium. Nature **68**, 355—356, 1903; [Chem. News **88**, 101, 1903; Proc. Roy. Soc. **72**, 208—210, 1903.

— The preparation and properties of an intensively radioactive gas from metallic mercury. Phil. Mag. (6) **6**, 113—116, 1903.

— An experiment to exhibit the loss of negative electricity by radium. Phil. Mag. (6) **6**, 588—589, 1903.

— and **J. Joly,** Radium and the sun's heat. Nature **68**, 572, 1903.

**J. J. Thomson,** Radio-activity of ordinary materials. Nature **67**, 391, 511—512, 1903.

— Radium. Nature **67**, 601—602, 1903.

— Radio-active gas from well water. Nature **67**, 609, 1903.

— On the existence of a radio-active gas in the Cambridge tapwater. Cambr. Phil. Soc., May 4, 1903; Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 172—174, 1903; [Nature **68**, 90—91, 1903.

**J. J. Thomson,** Becquerel rays. Harper's Mag. **106,** 289, 1903.

**Th. Tommasina,** Sur la scintillation du sulfure de zinc phosphorescent, en présence du radium, revivifiée par les décharges électriques. C. R. **137,** 745—747, 1903.

— s. **Ed. Sarasin.**

**J. S. Townsend,** Specific ionization produced by corpuscles of radium. Phil. Mag. (6) **5,** 698—699, 1903.

**A. Voller,** Über die Radioaktivität der Metalle im allgemeinen. Bemerkung zu der unter diesem Titel veröffentlichten Abhandlung der Herren Mc Lennan und Burton, Phys. Zeitschr. **4,** 666—667, 1903.

**Fr. Wallstabe,** Über die Diffusion von Radium-Emanation in Flüssigkeiten. 46 S. Diss. Halle 1903; [Phys. Zeitschr. **4,** 721—722, 1903.

**W. M. Watts,** On the atomic weight of radium. Phil. Mag. (6) **6,** 64—66, 1903.

**C. S. St. Webster,** The scintillations of radium. Chem. News **88,** 83, 1903.

**L. P. Wheeler** s. **H. A. Bumstead.**

**W. Wien,** Über die Selbstelektrisierung des Radiums und die Intensität der von ihm ausgesandten Strahlen. Phys. Zeitschr. **4,** 624—626, 1903.

**J. T. Wigham** s. **H. H. Dixon.**

**L. R. Wilberforce,** Secondary radiation produced by radium rays. Nature **69,** 198, 1903.

**H. Wilde,** On the resolution of elementary substances into their ultimates, and on the spontaneous molecular activity of radium. Chem. News **88,** 190, 1903.

— On the resolution of elementary snbstances into their ultimates and on the spontaneous molecular activity of radium. Manchester Soc., October 6, 1903; [Nature **68,** 639, 1903; Mem. and Proc. Manchester Soc. **48,** Nr. 1, 12 S., 1903.

**E. G. Willcock,** Radium and animals. Nature **69,** 55, 1903.

— s. **W. B. Hardy.**

**C. T. R. Wilson,** Further experiments on radio-activity from rain. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12,** 17, 1903.

— On radio-activity from snow. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12,** 85, 1903.

**W. E. Wilson,** Radium and solar energy. Nature **68,** 222, 1903.

**V. Wölfl** s. **K. A. Hofmann.**

**F. Zerban,** Notiz zur Mitteilung über radioaktives Thor. Chem. Ber. **36,** 3911—3912, 1903.

— s. **K. A. Hofmann.**

Radium and helium. Chem. News **88,** 39—40, 1903; The Times, July 20, 1903; Science (N. S.) **18,** 186—187, 1903.

The radio-active emanation. Electrician **51,** 210—211, 1903.

Radium emanation. Electrician **51,** 254—255, 1903.

**S. W.,** The principle of radium. Nature **68,** 496—497, 1903.

**X.,** A possible use for radium. Science (N. S.) **18,** 338, 1903.

(Eingegangen 7. Oktober 1904.)

# Literatur der Elektronik.

## I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

### 1. Allgemeines über die Ionen.

**L. H. Siertsema,** De electriciteitsgeleiding in gasen, in verband met de electronentheorie. Rede, uitgesproken by de aanvaarding van het Leeraarsambt in de Natuurkunde, aan de Polytechnische School in Delft. Delft 1904. 228 S.

**B. Weinstein,** Neueste Forschungen über den elektrischen Strom. Himmel u. Erde **16**, 537—538, 1904.

### 2. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

**F. Harms,** Die elektrischen Erscheinungen bei der Phosphoroxydation. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 291—299, 1904.

**E. Meyer** u. **E. Müller,** Über die Ursache der Ionisation der Phosphorluft. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 340—342, 1904.

**C. E. Haselfoot** and **P. J. Kirkby,** The electrical effects produced by the explosion of hydrogen and oxygen. Phil. Mag. **8**, 471—481, 1904.

**V. Conrad** u. **M. Topolansky,** Elektrische Leitfähigkeit und Ozongehalt der Luft. Phys. Ztschr. **5**, 749—750, 1904.

**A. Pochettino** e **A. Sella,** Sulla conductivita dell' aria atmosferica in recipienti chiusi. N. Cim. **8**, 130—140, 1904.

**A. Righi,** Di alcuni fenomeni osservati nell' aria ionizzata da corpi radioattivi. Rend. Linc. **13**, 233—240, 1904.

**G. Jaffé,** On the conductivity of gases contained in small vessels. Phil. Mag. **8**, 556—567, 1904.

**A. Naccari,** Sulla dispersione della elettricita da metalli diversi. N. Cim. **8**, 28—31, 1904.

**A. Schuster,** Radium utilised in measuring the rate of production of ions in the atmosphere. Brit. Ass. Cambridge 1904. Nat. **70**, 516, 1904.

**E. Brunner,** Zur Kenntnis der Elektrizitätszerstreuung in erhitzter Luft. Ann. d. Phys. **15**, 554—572, 1904.

**H. A. Wilson,** Elektrische Leitfähigkeit von Flammen. Phys. Ztschr. **5**, 608—609, 1904. (Brit. Ass. Cambridge 1904.)

**O. W. Richardson,** Elektrische Eigenschaften heißer Körper. Phys. Ztschr. **5**, 609, 1904. (Brit. Ass. Cambridge 1904.)

**A. E. Garret** and **R. S. Willows,** Chemical dissociation and electrical conductivity. Phil. Mag. **8**, 437—454, 1904.

**Lord Kelvin,** On electric insulation in „vacuum". Phil. Mag. **8**, 534 bis 538, 1904.

**O. W. Richardson,** Die Abgabe negativer Elektrizität von heißen Körpern. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 300—315, 1904.

**A. Wehnelt,** Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metalloxyden und damit zusammenhängende Erscheinungen. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 224—227, 1904; Phys. Ztschr. **5**, 680—681, 1904.

**W. Duddell,** On the resistance and electromotive forces of the electric arc. Phil. Trans. **203**, 305—342, 1904.

**W. Mitkiewicz,** Das Edisonsche Phänomen in Luft von Atmosphärendruck. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 65—67, 1904.

**O. Nothdurft,** Einige Versuche über den Hallwachs- und Le Bon-Effekt. Diss. Freiburg i. Br. 1904, 60 S.

### 3. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

**F. Harms,** Die elektrischen Erscheinungen bei der Phosphoroxydation. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 291—299, 1904.

**H. A. Wilson,** Elektrische Leitfähigkeit von Flammen. Physik. Ztschr. **5**, 608—609, 1904. (Brit. Ass. Cambridge 1904.)

**G. W. Walker,** On saturation currents in ionization. Phil. Mag. **8**, 650 bis 659, 1904.

**P. Langevin** et **E. Bloch,** Sur la conductibilité des gaz issus d'une flamme. Compt. rend. **139**, 792—794, 1904.

**E. v. Schweidler,** Zur Theorie des photoelektrischen Stromes. Wien. Ber. **113**, 1120—1128, 1904.

**R. Grošeli,** Einige Messungen, betreffend die spezifische Ionengeschwindigkeit bei lichtelektrischen Entladungen. Wien. Ber. **113**, 1131—1142, 1904.

### 4. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

**E. Riecke,** Untersuchungen über Entladungserscheinungen in Geißlerschen Röhren. I. Über Evakuation Geißlerscher Röhren durch den elektrischen Strom. Gött. Nachr. **1904**, 356—362.

**J. Stark,** Die Elektrolyse in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 274—291, 1904.

**J. Trowbridge,** Gaseous conduction at high temperatures. St. Louis Congreß Papers, section A, 1904. Electrician **54**, 101, 1904.

**E. Gehrcke,** Über den Einfluß von Glaswänden auf die geschichtete Entladung in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **15**, 509—530, 1904.

**E. Goldstein,** Über elektrische Entladungserscheinungen und ihre Spektra. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 315—324, 1904.

**W. Lessing,** Über Wechselstromentladungen. Verh. D. Phys. Ges. **6,** 340 bis 342, 1904.

**E. Villari,** Di alcune esperienze sull' 'abrasione degli elettrodi, prodotta dalle scintille elettriche. Mem. di Bologna **10,** 1903/1904.

**W. Duddell,** On the resistance and electromotive forces of the electric arc. Phil. Trans. **203,** 305—342, 1904.

**G. Granqvist,** Über die Bedeutung des Wärmeleitungsvermögens der Elektroden bei dem elektrischen Lichtbogen. Acta Soc. Upsaliensis 20, Nr. III, 56 S., 1904.

**C. W. Waidner** and **G. R. Burgeß,** The temperature of the arc. Phys. Rev. **19,** 241—257, 1904.

**J. Stark,** Quecksilber als kathodische Basis des Lichtbogens. Phys. Ztschr. **5,** 750—751, 1904.

**J. Schincaglia,** Fenomeni provocati da scintille elettriche su di altre e perturbazioni prodotte da dielettrici solidi. N. Cim. **8,** 81—95, 1904.

**W. P. Boynton,** The conductivity of a spark-gap. Phys. Rev. **19,** 187 bis 195, 1904.

**T. J. Bowlker,** On the lengthening of the spark from an induction-coil by the aid of auxiliary wires. Phil. Mag. **8,** 487—497, 1904.

**B. Walter,** Über das elektrische Durchschlagsgesetz für atmosphärische Luft. Elektrot. Ztschr. **25,** 874—875, 1904.

**W. Weicher,** Das Durchschlagsgesetz für atmosphärische Luft. Elektrot. Ztschr. **25,** 947—948, 1904.

**H. Grob,** Über das elektrische Durchschlagsgesetz für atmosphärische Luft. Elektrot. Ztschr. **25,** 951—952, 1904.

**C. Baur,** Das Gesetz der elektrischen Durchschläge. Elektrot. Ztschr. **25,** 948—949, 1904.

**K. Przibram,** Über die disruptive Entladung in Flüssigkeiten. Wien. Anz. 1904, 324—325.

### 5. Elektrische Strahlen.

**H. Mayer,** Die neueren Strahlungen. Kathoden-, Kanal-, Röntgenstrahlen und die radioaktive Selbststrahlung (Becquerelstrahlen). 2. Aufl. 65 S. Papauschek, Mähr.-Ostrau 1904.

**G. E. Leithäuser,** Über den Geschwindigkeitsverlust, welchen die Kathodenstrahlen beim Durchgang durch dünne Metallschichten erleiden und über die Ausmessung magnetischer Spektren. Ann. d. Phys. **15,** 283 bis 306, 1904.

**P. Lenard,** Über sekundäre Kathodenstrahlung in gasförmigen und festen Körpern. Ann. d. Phys. **15,** 485—508, 1904.

### 6. Molekulare Kräfte an Gasionen (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation).

**F. Harms,** Die elektrischen Erscheinungen bei der Phosphoroxydation. Jahrb. d. Rad. u. El. **1,** 291—299, 1904.

### 7. Die Ionen in Metallen.

**E. Lohr,** Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriums mit der Induktionswage. Wien. Ber. **113**, 911—913, 1904.

**F. E. Smith,** On the construction of some mercury standards of resistance, with a determination of the temperature coefficient of resistance of mercury. Phil. Trans. **204**, 57—120, 1904.

**C. Carpini,** Sulla variazione di resistenza del bismuto in un debole campo magnetico. N. Cim. **8**, 171—186, 1904.

**B. Meilink,** On the measurement of very low temperatures. VIII. Comparison of the resistance of gold wire with that of platinum wire. Proc. Amsterdam **7**, 300—311, 1904.

**F. Schneider,** Courant thermoélectrique développé par l'échauffement d'un fil. Arch. de Genève **18**, 59—63, 1904.

### 8. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

**H. M. Goodwin** and **R. Haskell,** The electrical conductivity of very dilute hydrochloric and nitric acid solutions. Proc. Amer. Acad. **4**, 399 bis 415, 1904.

**A. E. Garret** and **R. S. Willows,** Chemical dissociation and electrical conductivity. Phil. Mag. **8**, 437—454, 1904.

**B. Schapire,** Beitrag zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen. Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 513—541, 1904.

**T. Godlewski,** Sur la dissociation des électrolytes dans les solutions alcooliques. Krak. Anz. 1904, 239—276.

**G. Bredig,** Die Theorie der amphoteren Elektrolyte. Chem. Ber. **37**, 4140, 1904.

**E. Ludin,** La dispersion des lignes du courant électrique dans les électrolytes. Arch. de Genève **18**, 259—260, 1904.

**J. de Kowalski** et **B. Zdanowski,** Nouvelle méthode pour la mesure des résistances électrolytiques liquides et plusieurs de ses applications. Arch. de Genève **18**, 105—134, 1904.

**F. W. Küster, M. Grüters** u. **W. Geibel,** Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen. II. Mitteilung: Anwendungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 225—234, 1904.

**E. v. Schweidler,** Über die spezifische Geschwindigkeit der Ionen in schlecht leitenden Flüssigkeiten. Wien. Ber. **113**, 881—902, 1904.

**P. Ferchland,** Über einseitige Ionenwanderung und über nicht parallele Wanderung von Anion und Kation. Chem. Ztg. **28**, 864—865, 1904.

**C. Dempwolff,** Ionenwanderung im Methylalkohol als Lösungsmittel. Phys. Ztschr. **5**, 637—641, 1904.

**O. F. Tower,** Die Überführungszahl der Schwefelsäure. Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1039—1065, 1904.

**E. Bose,** Diffusion rétrograde des electrolytes. Compt. rend. **139**, 727 bis 728, 1904.

**H. C. Jones** and **H. P. Bassett,** Determination of the relative velocities of

the ions of the silver nitrate in mixtures of the alcohols and water and on the conductivity of such mixtures. Amer. Chem. Journn. **32**, 409 bis 444, 1904.

**R. Amberg,** Zur Theorie der Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten. Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 853—855, 1904.

### 9. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

**W. Jaeger,** Über Normalelemente IV. Zentralbl. f. Akk. **5**, 205—208, 1904.

**G. A. Hulett,** Quecksilbersulfat und die Normalelemente. Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 483—501, 1904.

**F. Haber** u. **L. Bruner,** Das Kohlenelement, eine Knallgaskette. Zentralbl. f. Akk. **5**, 217—222, 1904.

**H. J. S. Sands,** The measurement of the potential of the electrodes in stationary liquids. Electrician **54**, 66—68, 106—108, 143—145, 1904.

**F. Fischer,** Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **14**, 230—256, 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 869—877, 1904.

**G. Galeotti,** Über die elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen. Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 542—562, 1904.

**A. Siemens,** Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen. 60 S. Diss. Göttingen 1904. Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 249—275, 1904.

**A. L. Bernoulli,** Optische Reflexionskonstanten und elektromotorischer Zustand beim Chrom. Phys. Ztschr. **5**, 632—634, 1904.

**J. Billitzer,** Über den Ursprung der Elektrizitätserregung bei der Berührung. Kontaktelektrische Studien. III. Wien. Ber. **113**, 861—879, 1904.

**W. Muthmann** u. **F. Fraunberger,** Über Passivität der Metalle. Münch. Ber. 1904, 201—241.

**W. J. Müller,** Zur Passivität der Metalle. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **14**, 190—198, 1904.

**O. Sackur,** Die Passivität der Metalle. Chem.-Ztg. **28**, 954—956, 1904.

## II. Optik der Elektronen.

### 10. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

**A. H. Bucherer,** Mathematische Einführung in die Elektronentheorie. 148 S. Teubner, Leipzig 1904.

**W. Wien,** Über einen Versuch zur Entscheidung der Frage, ob sich der Lichtäther mit der Erde bewegt oder nicht. Phys. Ztschr. **5**, 585 bis 586, 1904.

**J. Larmor,** On the ascertained absence of effects of motion through the aether, in relation to the constitution of matter, and on the Fitz Gerald-Lorentz-hypothesis. Proc. Phys. Soc. London **19**, 253—258, 1904.

**P. Gerber,** Über den Einfluß der Bewegung der Körper auf die Fortpflanzung der Wirkungen im Äther. 28 S. Stargard 1904.

**M. Abraham,** The reaction of the radiation on a moving electron. Brit. Ass. Cambridge 1904.

**P. Hertz,** Untersuchungen über unstetige Bewegungen eines Elektrons. 81 S. Diss. Göttingen 1904.

**E. Kohl,** Über die elektromagnetische Energie der Elektronenbewegung. Ann. d. Phys. **15**, 531—542, 1904.

**E. T. Whittaker,** Eine Darstellung des durch Elektronen erzeugten elektromagnetischen Feldes mittels zweier skalarer Potentialfunktionen. Proc. Math. Soc. **1**, 367—372, 1904.

**E. Cohn,** Zur Elektrodynamik bewegter Systeme. Berl. Ber. 1904, 1294 bis 1303.

**A. W. Conway,** Das Kraftfeld eines bewegten Elektrons. Proc. Math. Soc. **1**, 154—165, 1904.

## 11. Dielektrizität und Magnetismus.

**V. Crémieu** et **L. Malcles,** Recherches sur les diélectriques solides. Compt. rend. **139**, 790—792, 1904.

**H. A. Wilson,** On the electric effect of rotating a dielectric in a magnetic field. Phil. Trans. **204**, 121—137, 1904.

**R. Gans,** Die ponderomotorischen Kräfte, welchen ein homogenes Dielektrikum in einem elektromagnetischen Felde unterworfen ist. (Entgegnung auf die Antwort des Herrn F. Koláček.) Phys. Ztschr. **5**, 627 bis 628, 1904.

**St. Meyer,** Magnetisierungszahlen einiger organischer Verbindungen und Bemerkungen über die Unabhängigkeit schwach magnetischer Flüssigkeiten von Feldstärke und Dissoziation. Wien. Ber. **113**, 1007—1017, 1904.

**D. Mazotto,** Stagionatura magnetica del ferro alla temperatura ordinaria. N. Cim. **8**, 5—27, 1904.

**J. Russell,** Note on the molecular condition of nickel (and iron) demagnetised by decreasing reversals. Proc. Edinburgh Soc. **29**, 309—310, 1904.

**K. Honda** u. **S. Shimizu,** Erwiderung auf Herrn Prof. Heydweillers Bemerkungen über die Existenz von Villaris kritischem Punkt bei Nickel. Phys. Ztschr. **5**, 631—632, 1904.

**A. Heydweiller,** Über die Villarische Wirkung beim Nickel. Entgegnung an die Herren Honda und Shimizu. Ann. d. Phys. **15**, 415—417, 1904.

**R. Gans,** Zur zweiten Heydweillerschen Kritik meiner Formeln, betr. „Magnetostriktion ferromagnetischer Körper". Ann. d. Phys. **15**, 418 bis 422, 1904.

**W. M. Thornton,** The magnetization of iron in bulk. Phil. Mag. **8**, 620 bis 625, 1904.

**G. Grassi,** Sull' energia dissipata per isteresi e per correnti parassite. Rend. di Nap. **10**, 151—156, 1904.

**Ch. E. Guye** et **A. Schidlof,** Sur l'énergie dissipée dans le fer par hystérésis aux fréquences élevées. Compt. rend. **139**, 517—519, 1904.

**E. G. Knott,** Effect of transverse magnetization on the resistance of nickel at high temperatures. Proc. Edinburgh Soc. **25**, 292—294, 1904.

**R. A. Hadfield,** The production of magnetic alloys from non magnetic metals. Brit. Ass. Cambridge 1904.
**Brillouin,** Aimantation au contact et structure cristalline. Ann. chim. phys. **3**, 305—335, 1904.
**B. Bavink,** Beiträge zur Kenntnis der magnetischen Influenz in Kristallen. N. Jahrb. f. Min. **19**, Beil.-Bd., 377—466, 1904.
**E. Hoppe,** Zur Konstitution der Magnete. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 234 bis 238, 1904.

## 12. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

**Ejnar Hertzsprung,** Zur Strahlung der Hefnerlampe. Phys. Ztschr. **5**, 634 bis 635, 1904.
**N. F. Hasenöhrl,** Zur Theorie der Strahlung bewegter Körper. Wien. Ber. **113**, 1039—1055, 1904; Ann. d. Phys. **15**, 344—370, 1904.
**H. Rubens,** On the optical properties of metals for long waves obtained by his method of „Reststrahlen." Brit. Ass. Cambridge 1904.
**M. Iklé,** Sullo spettro d'assorbimento ultrarosso di alcuni liquidi organici. N. Cim. **8**, 42—45, 1904.
**J. C. M. Garnett,** Colours in metal glasses and in metallic films. Phil. Trans. **203**, 385—420, 1904.
**W. W. Coblentz,** Preliminary communication on the infra-red absorption spectra of organic compounds. Astrophys. Journ. **20**, 207—223, 1904.
**A. Aufrecht,** Die Lichtabsorption von Praseodymlösungen im Zusammenhang mit ihrem Dissoziationszustande in Lösung. 84 S. Diss. Berlin 1904.
**G. Quincke,** Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen Ann. d. Phys. **15**, 1—54, 1904.
**W. H. Simmons,** Refractive index of clove oil. Chem. News **90**, 146, 1904.
**F. F. Martens** u. **F. J. Micheli,** Über den „Einfluß von Temperatur und Dichte" auf Brechungsexponenten, nach Beobachtungen am Flußspat und Quarz. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 311—314, 1904.
**F. F. Martens,** Über den reinen Einfluß der Temperatur auf Brechungsexponenten, nach Beobachtungen an amorphem Quarz. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 308—311, 1904.
**W. J. Müller** u. **J. Koenigsberger,** Über das Reflexionsvermögen von aktivem und passivem Eisen. Phys. Ztschr. **5**, 797—798, 1904.
**A. L. Bernoulli,** Optische Reflexionskonstanten und elektromotorischer Zustand beim Chrom. Phys. Ztschr. **5**, 632—624, 1904.
**M. Schlick,** Über die Reflexion des Lichtes in einer inhomogenen Schicht. 49 S. Diss. Berlin 1904.
**Ch. Soret,** Sur la réfraction de la tourmaline. Arch. de Genève **17**, 263 bis 280, 573—588, 1904.
**A. Osthoff,** Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an Zwillingsebenen vollkommen durchsichtiger, inaktiver, einachsiger Kristalle. 122 S. Diss. Göttingen 1904.
**H. Dufet,** Recherches expérimentales sur l'existence de la polarisation rotatoire dans les cristaux biaxes. Journ. de phys. **3**, 757—765, 1904.

**U. Panichi,** Influenza della variazione della temperatura e più specialmente dei forti raffreddamenti, sul comportamento ottico di alcuni minerali. Linc. Mem. **4**, 389—430, 1904.

**G. Melczer,** Daten zur kristallographischen und optischen Kenntnis des Korundes. Math. u. naturw. Ber. a. Ungarn **19**, 373—374, 1904.

**T. Gnesotto** e **G. Crestani,** Sul potere rotatorio specifico delle nicotina sciotta in miscugli di acqua ed alcool etilico. Ist. Venet. **63**, 679 bis 702, 1904.

## 18. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

**P. Lenard** u. **V. Klatt,** Über die Erdalkaliphosphore. Ann. d. Phys. **15**, 225—282, 425—484, 1904.

**H. Grüne,** Über phosphoreszierendes Zinksulfid. Chem. Ber. **37**, 3076 bis 3077, 1904.

**R. Schenck** u. **F. Mihr,** Das Leuchten der Sidotschen Blende unter dem Einfluß des Ozons. Chem. Ber. **37**, 3464—3467, 1904.

**K. A. Hofmann** u. **W. Ducca,** Zur Kenntnis der phosphoreszierenden Stoffe. Chem. Ber. **37**, 3407—3411, 1904.

**W. P. Jorissen** u. **W. E. Ringer,** Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn H. Grüne und der Herren K. A. Hofmann und W. Ducca über phosphoreszierendes Zinksulfid. Chem. Ber. **37**, 3983—3985, 1904.

**M. Seddig,** Über Leuchterscheinungen und spontanes Scintillieren der Sidotblende. Ztschr. f. wiss. Photogr. **2**, 292—294, 1904.

**H. Dufour,** Substances phosphorescentes. Arch. de Genève **18**, 201, 1904.

**H. Kauffmann,** Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Vers. D. Naturf. u. Ärzte Breslau 1904. Naturw. Rundschau **19**, 569—570, 1904.

**H. Kauffmann,** Über Fluoreszenz. Über das Ringsystem des Benzols. Chem. Ber. **37**, 2941—2946, 1904.

**A. Pochettino,** Sulla catodoluminescenza dei cristalli. Rend. Linc. **13**, 301—307, 1904.

**F. Kehrmann,** Über Fluoreszenz. Chem. Ber. **37**, 3581—3583, 1904.

**F. Henrich** u. **G. Opfermann,** Beiträge zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution bei Derivaten des Benzoxazols. Chem. Ber. **37**, 3108—3111, 1904.

**C. Forch,** Bemerkung zu der Arbeit von Blaas u. Czermak. Phys. Ztschr. **5**, 609, 1904.

**Stöckert,** Neue Strahlen in Harzen? Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1671, 1904.

**W. J. Russell,** On the action of wood on a photographic plate in the dark. Proc. Roy. Soc. **74**, 131—134, 1904.

**R. W. Wood,** The *n*-rays. Nat. **70**, 530—531, 1904.

**R. W. Wood,** Die *N*-Strahlen. Phys. Ztschr. **5**, 789—791, 1904.

**O. Lummer,** *N*-Strahlen. Phys. Ztschr. **5**, 674—676, 1904.

**P. Weiß,** *N*-Strahlen. Phys. Ztschr. **5**, 676—677, 1904.

**E. Salvioni,** Sui raggi *n* di Blondlot. N. Cim. **8**, 141—154, 1904.

**R. Blondlot,** Rayons *X* et rayons *n*. Arch. de Genève **17**, 473—476, 1904.

**E. Romili,** Human radiations of „*n*" rays. Doughty, London 1904.

**H. Mayer,** Blondlots *N*-Strahlen. 37 S. Papauschek, Mähr. Ostrau 1904.
**A. Breydel,** Nature intime des rayons $n_1$. Éclair. él. **41,** 325—330, 1904.

## 14. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

**G. Berndt,** Die elektrischen Spektra von Gasen und Gasgemischen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1,** 223--274, 1904.

**C. de Watteville,** Spectres des flammes. Variations spectrales d'ordre thermique. Thèse, 81 p. 1904.

**J. Schniederjost,** Beiträge zur Kenntnis der Spektra von Wasserstoff, Helium, Luft, Stickstoff und Sauerstoff im Ultraviolett. Ztschr. f. wiss. Photogr. **2,** 265—266, 1904.

**H. Crew,** On the condition which govern the appearance of spark lines in arc spectra. St. Louis meeting 1904. Phys. Rev. **19,** 301, 1904.

**H. Deslandres** et **A. Kannapell,** Étude du troisième groupe de bandes de l'air avec une forte dispersion. Compt. rend. **139,** 584—589, 1904.

**A. de Gramont,** Some observations on the grouping of the lines in the spectrum of silicon through the effect of self-induction and their presence in stellar spectra. Brit. Ass. Cambridge 1904.

**A. de Gramont,** On the characteristic sulphur lines in the photographic spectroscopy of minerals. Brit. Ass. Cambridge 1904.

**H. Nagaoka,** Extension of Deslandres formula for a band spectrum. Math. and Phys. Soc. Tokyo **2,** 129—131, 1904.

**J. Stark,** Bedienung und Anwendung der Quecksilberlampe aus Quarzglas. Phys. Ztschr. **5,** 673—674, 1904.

**J. Stark,** Die Elektrolyse in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1,** 274 bis 291, 1904.

**E. Goldstein,** Über elektrische Entladungserscheinungen und ihre Spektra. Verh. D. Phys. Ges. **6,** 315—324, 1904.

**W. J. Humphreys,** The effect of pressure on the light from an electric arc. Phys. Rev. **19,** 300, 1904.

**G. Rudorf,** Über Spektralregelmäßigkeiten und das Atomgewicht des Radiums. Ztschr. f. phys. Chem. **50,** 100—110, 1904.

**O. H. Hindrichs,** Über Messungen und Gesetzmäßigkeiten in der vierten Kohlenbande. 48 S. Diss. Bonn 1904.

**F. Jungbluth,** Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der dritten Cyanbandengruppe. 28 S. Diss. Bonn 1904. Ztschr. f. wiss. Phot. **2,** 89—108, 1904.

**P. Meyerheim,** Über das Bandenspektrum des Wasserdampfes. 38 S. Diss. Bonn 1904.

**F. A. Saunders,** Some additions to the arc spectra of the alkali metals. Proc. Amer. Acad. **40,** 439—453, 1904; Astrophys. Journ. **20,** 188 bis 201, 1904.

**W. Nernst,** Beitrag zur Strahlung der Gase. Phys. Ztschr. **5,** 777—780, 1904.

**A. A. Robb,** Beiträge zur Theorie des Zeeman-Effektes. Ann. d. Phys. **15,** 107—145, 1904.

**R. W. Wood,** Dispersion of sodium vapour. Brit. Ass. Cambridge 1904. Phys. Ztschr. **5,** 605, 1904.

**R. W. Wood,** A quantitative determination of the anomalous dispersion of sodium vapour in the visible and ultra-violet regions. Proc. Amer. Acad. **40**, 365—396, 1904.

### 15. Röntgenstrahlen.

**W. Wien,** Über die Theorie der Röntgenstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. 1, 215—220, 1904.

*X*-Rays simply explained. Handbook on the theory and practice of radiography. 92 p. New York 1904.

**M. Hesse,** Die Röntgenstrahlen, nebst Abhandlung über die durch Becquerel, Curie, Giesel u. a. gemachten Entdeckungen, allgemein verständlich bearbeitet. 6 S. Frankfurt a. M. 1904.

**Ch. G. Barkla,** Energy of secondary Röntgen radiation. Proc. Phys. Soc. London **19**, 185—204, 1904.

**A. S. Eve,** A comparison of the ionization produced in gases by penetrating Röntgen and radium rays. Phil. Mag. **8**, 610—618, 1904.

**E. Villari,** Confronto fra i raggi Röntgen e le radiazioni emesse del radiotellurio. Rend. di Napoli **10**, 159—160, 1904.

**A. Winkelmann** u. **R. Straubel,** Über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Flußspat. Ann. d. Phys. **15**, 174—178, 1904.

**B. Walter,** Der Wechselstrom und seine Anwendung im Röntgenbetriebe. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **8**, 11 S. 1904.

**M. Koernicke,** Über die Wirkung der Röntgen- und Radiumstrahlen auf die Pflanze. Himmel und Erde **17**, 1—14, 1904.

**A. Righi,** Sulle scariche elettriche dai raggi *X* sui metalli nel vuoto. Mem. di Bologna **10**, 1903/04.

## III. Chemische Elektronik.

### 16. Atom- und Valenzlehre.

**J. J. Thomson,** Elektrizität und Materie. Übersetz. v. Siebert. 100 S. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904.

**W. Ostwald,** Elemente und Verbindungen. Faraday-Vorlesung. 48 S. Veit & Co., Leipzig 1904.

**G. Rudorf,** Über Spektralregelmäßigkeiten und das Atomgewicht des Radiums. Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 100—110, 1904.

**M. Reinganum,** Berechnung des Molekularvolumens von Halogensalzen aus den Atomvolumina der Bestandteile. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 294 bis 295, 1904; Phys. Ztschr. **5**, 687—688, 1904.

**H. Barvir,** Über die Verhältnisse zwischen dem Atomgewicht und die Dichte bei einigen Elementen. 14 S. Ber. Böhm. Ges. d. Wiss. 1904.

**O. Biach,** Über Regelmäßigkeiten in homologen Reihen. Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 43—64, 1904.

**A. L. Surdo,** Sulle pretese variazioni di peso in alcune reazioni chimiche. N. Cim. **8**, 45—67, 1904.

**E. W. Wetherell,** An attempt of to explain the irregularities of the atomic weights of beryllium, argon and tellurium. Chem. News **90**, 260 bis 262, 1904.

**E. F. Smith** u. **F. F. Exner,** The atomic weight of tungsten. Proc. Amer. Phil. Soc. **43**, 123—148, 1904.

**E. F. Smith** u. **F. F. Exner,** Das Atomgewicht des Wolframs. Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1082—1086, 1904.

**Th. W. Richards,** Sources of error in the determination of the atomic weight of nitrogen. Proc. Amer. Phil. Soc. **43**, 116—122, 1904.

**Ph. A. Guye** et **A. Pintza,** Densité du protoxyde d'azote et poids atomique de l'azote. Compt. rend. **139**, 677—679, 1904.

**H. Moissan,** Nouvelles recherches sur la densité du fluor. Bull. soc. chim. **31**, 993—997, 1904.

**Kohn-Abrest,** Sur le poids atomique de l'aluminium. Compt. rend. **139**, 669—671, 1904.

**H. Moissan** et **B. du Jassonaix,** Recherches sur la densité du chlore. Bull. soc. chim. **31**, 997—1001, 1904.

**G. P. Baxter,** A revision of the atomic weight of iodine. Proc. Amer. Acad. **40**, 419—436, 1904.

## 17. Katalyse.

**F. Haßler,** Die Katalyse und ihre Anwendung in der Technik. Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1540—1544, 1904.

## 18. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

**F. Foerster** u. **A. Piguet,** Zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumacetats. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 726—736, 1904.

**F. Foerster** u. **G. Coffetti,** Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 736—741, 1904.

**F. Foerster** u. **E. Müller,** Alkalichloridelektrolyse unter Zusatz von Fluorverbindungen. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 781—783, 1904.

**H. Hofer** u. **M. Moest,** Bemerkung zu der Abhandlung von F. Foerster u. A. Piguet: Zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumacetates. Ztschr. f. Elektrochem. **10**, 833—834, 1904.

**H. Kretzschmar,** Über die Einwirkung von Brom auf Alkali und über die Elektrolyse der Bromalkalien. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 789—817, 1904.

**S. Gilchrist,** The electrolysis of acid solutions of aniline. Journ. Phys. Chem. **8**, 539—547, 1904.

**E. Müller,** Über eine Methode zur Darstellung von Persulfaten. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 776—781, 1904.

**H. E. Potten,** On the deposition of zinc from zinc chloride dissolved in acetone. Journ. Phys. Chem. **8**, 483—487, 1904.

**W. Muthmann** u. **F. Fraunberger,** Über Passivität der Metalle. Münch. Ber. 1904, 201—241.

**W. J. Müller,** Zur Passivität der Metalle. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **14**, 190—198, 1904.

**O. Sackur,** Die Passivität der Metalle. Chem. Ztg. **28**, 954—956, 1904.

**O. Sackur,** Die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 841—844, 1904.

**F. Fischer,** Die anodische Zerstäubung des Kupfers. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **14**, 199—221, 1904.

**H. E. Patten,** An analytical study on the deposition of aluminium from ethyl bromide solution. Journ. Phys.-Chem. **8**, 548—565, 1904.

**F. Haber** u. **St. Tolloczko,** Über die Reduktion der gebundenen, festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen. Ztschr. f. anorg. Chem. **41**, 407—441, 1904.

**H. A. Kittle,** Electrolytic Oxidation. Nat. **70**, 553, 1904.

**W. Löb** u. **J. Schmitt,** Über die Bedeutung des Kathodenmaterials für die Reduktion des *m*- und *p*-Nitrotoluols. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 756 bis 764, 1904.

**E. Müller,** Einfluß indifferenter Ionen auf die elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 736—756, 1904.

## 19. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

**E. Riecke,** Untersuchungen über Entladungserscheinungen in Geißlerschen Röhren. I. Über Evakuation Geißlerscher Röhren durch den elektrischen Strom. Gött. Nachr. 1904, 356—362.

**J. Stark,** Die Elektrolyse in Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 274—291, 1904.

**M. Bertram,** Studien über die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff durch elektrische Entladungen. 76 S. Zürich 1904.

**V. Conrad** u. **M. Topolansky,** Elektrische Leitfähigkeit und Ozongehalt der Luft. Phys. Ztschr. **5**, 749—750, 1904.

**A. W. Gray,** Über die Ozonisierung des Sauerstoffs in dem Siemensschen Ozongenerator. Ann. d. Phys. **15**, 606—614, 1904.

**A. W. Gray,** On the production of ozone in the Siemens generator; and on an improved construction of this apparatus. Phys. Rev. **19**, 347 bis 368, 1904.

**G. Pellini** e **M. Vaccari,** Azioni chimiche del radio. Rend. Linc. **13**, 269 bis 275, 1904.

**C. J. Salomonsen** et **G. Dreyer,** Des colorations produites par les rayons de Becquerel. Compt. rend. **139**, 533—535, 1904.

**W. Ackroyd,** On the bearing of the colour phenomena presented by radium compounds. Brit. Ass. Cambridge 1904; Chem. News **90**, 157, 1904.

**W. Ramsay,** Änderungen hervorgerufen durch $\beta$-Strahlen. Brit. Ass. Cambridge 1904; Phys. Ztschr. **5**, 606, 1904.

## 20. Chemische Wirkungen des Lichtes.

**K. Schaum** u. **W. Braun,** Chemische Wirkungen auf photographische Schichten. Ztschr. f. wiss. Photogr. **2**, 285—290, 1904.

**K. Schaum,** Versuche mit bindemittelfreiem Bromsilber. Eders Jahrb. **18**, 74—77, 1904.

**V. Vojtech**, Kontinuität der Solarisationserscheinungen bei Bromsilbergelatineplatten. Photogr. Korresp. 1904. 2 S.

**W. Braun**, Über die Natur des latenten Bildes. Ztschr. f. wiss. Photogr. 2, 290—292, 1904.

**Lüppo-Cramer**, Über die Lichtempfindlichkeit des Silberoxyds und der Ammoniumverbindungen des Quecksilbers. Eders Jahrb. **18**, 10—12, 1904.

**R. J. Wallace**, The silver „grain" in photography. On the silver „grain" in a developed photographic plate, with a consideration of the influence of the developing agent as modifying its size or character. Astrophys. Journ. **20**, 113—122, 1904.

**F. Sachs** u. **S. Hilpert**, Chemische Lichtwirkungen. Chem. Ber. **37**, 3425 bis 3431, 1904.

**E. van Aubel**, Über die Zersetzung von Jodoform unter der Einwirkung von Sauerstoff und von Lichtstrahlen. Phys. Ztschr. **5**, 637, 1904.

**G. Ciamician** e **P. Silber**, Azioni chimiche della luce. III. Mem. di Bologna **1**, 1904.

**A. Bach**, Zur Kenntnis der Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einflusse des Lichtes. Chem. Ber. **37**, 3985—3986, 1904.

**Berthelot**, Effets chimiques de la lumière: action de l'acide chlorhydrique sur le platine et sur l'or. Ann. chim. phys. **3**, 295—299, 1904.

**L. Graetz**, Über die strahlungsartigen Erscheinungen des Wasserstoffsuperoxyds. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 296—300, 1904; Phys. Ztschr. **5**, 688 bis 690, 1904.

**G. Quincke**, Bildung von Schaumwänden, Beugungsgittern und Perlmutterfarben durch Belichtung von Bleichromat, Bromsilbergelatine, Kieselsäure, Eiweiß usw. — Eine neue Wirkung des Lichtes. Eders Jahrb. **18**, 224—229, 1904.

**F. Townsend**, Photometric experiments with selenium. Electrician **53**, 987 bis 990, 1904.

## IV. Radioaktivität.

### 21. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie.

**F. Soddy**, Die Radioaktivität, vom Standpunkt der Desaggregationstheorie elementar dargestellt. Unter Mitwirkung von L. F. Guttmann übersetzt von G. Siebert. 216 S. J. A. Barth, Leipzig 1904.

**R. J. Strutt**, The Becquerel rays and the properties of radium. 214 p. Arnold, London 1904.

**A. Berget**, Le radium et les nouvelles radiations. Nouv. éd. 176 p. Paris 1904.

**H. Mayer**, Die neueren Strahlungen. Kathoden-, Kanal-, Röntgenstrahlen und die radioaktive Selbststrahlung (Becquerelstrahlen). 2. Aufl. Papauschek, Mähr.-Ostrau 1904.

**J. Brissonnet**, Le radium, d'après les théories modernes sur la matière. 8 p. Duruy, Paris 1904.

**G. Corrado**, Le radiazioni: il radio. 44 p. Toscano, Messina 1904.

**N. N. Beketoff**, Radium. Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 624, 1904.

**W. H. Martindale,** Notizen über Radioaktivität. Pharm. Journ. **19**, 254 bis 258, 1904.

**Lord Kelvin,** Models of radium atoms to give out $\alpha$- and $\beta$-rays respectively. Brit. Ass. Cambridge 1904; Phys. Ztschr. **5**, 608, 1904.

**Lord Kelvin,** Plan of a combination of atoms to have the properties of polonium or radium. Phil. Mag. **8**, 528—534, 1904.

**J. J. Taudin Chabot,** Versuch eines Modells und ein Seitenstück zur Radioaktivität. Phys. Ztschr. **5**, 594—597, 1904.

**A. Breydel,** L'énergie radioactive. Éclair. électr. **40**, 492—498, 1904.

**A. H. Bucherer,** Zur Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge. Phys. Ztschr. **5**, 730—731, 1904.

**E. Bose,** Kinetische Theorie und Radioaktivität. II. Phys. Ztschr. **5**. 731 bis 732, 1904.

## 22. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

**K. Ångström,** Contributions à la connaissance du dégagement de chaleur du radium. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **1**, 523—528, 1904.

**A. H. Bucherer,** Zur Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge. Phys. Ztschr. **5**, 730—731, 1904.

**E. Bose,** Kinetische Theorie und Radioaktivität. II. Phys. Ztschr. **5**, 731 bis 732, 1904.

**St. Meyer** u. **E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. II. Über die Strahlung des Uran. Wien. Ber. **113**. 1057 bis 1079, 1904.

**A. S. Eve,** A comparison of the ionization produced in gases by penetrating Röntgen and radium rays. Phil. Mag. **8**, 610—618, 1904.

**E. Villari,** Confronto fra i raggi Röntgen e le radiazioni emesse del radiotellurio. Rend. di Napoli **10**, 159—160, 1904.

**L. Matout,** Le rayonnement du radium. Le Radium **1**, 6—14, 1904.

## 23. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

**G. Rudorf,** Über Spektralregelmäßigkeiten und das Atomgewicht des Radiums. Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 100—110, 1904.

**F. Giesel,** Über Emanium. Chem. Ber. **37**, 3963—3966, 1904; Chem. News **90**, 259—260, 1904.

**A. Debierne,** Über radioaktives Blei, Radiotellur und Polonium. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 220—222, 1904.

**A. Debierne,** Sur l'actinium. Compt. rend. **139**, 538—540, 1904; Phys. Ztschr. **5**, 732—734, 1904.

**L. Grunmach,** Über gemeinsam mit Herrn Reg.-Rat Dr. E. Meyer ausgeführte Versuche zur Gewichtsbestimmung der Emanation des Gieselschen Emanationskörpers. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 290, 1904; Phys. Ztschr. **5**, 677, 1904.

**H. O. Beyer,** Radium. Chem. News **90**, 255, 1904.

**O. Rebuffat,** Alcune osservazioni sulle proprietà dei sali di radio. Rend. di Napoli **10**, 133—134, 1904.

**K. A. Hofmann, L. Gonder** u. **V. Wölfl,** Über induzierte Radioaktivität. Ann. d. Phys. **15**, 615—632, 1904.

**Ch. Baskerville,** Thorium, Carolinium, Berzelium. Chem. News **90**, 151 bis 153, 163—166, 1904.

**S. M. Losanitsch,** Die radioaktiven Cinnabaryte. Chem. Ber. **37**, 2904 bis 2906, 1904.

**C. Bonacini,** Ricerche di radioattività. N. Cim. **8**, 125—130, 1904.

## 24. Radioaktive Umwandlung.

**F. Himstedt** u. **G. Meyer,** Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation. Ann. d. Phys. **15**, 184—192, 1904.

**E. Rutherford,** Slow transformation products of radium. Phil. Mag. **8**, 636—650, 1904.

**R. J. Strutt,** The formation of polonium from radium. Nat. **70**, 627, 1904.

**A. Voller.** Versuche über die zeitliche Abnahme der Radioaktivität und über die Lebensdauer des Radiums im Zustande sehr feiner Verteilung. Verh. D. Phys. Ges. **6**, 291—292, 1904; Phys. Ztschr. **5**, 781—789, 1904.

**K. A. Hofmann, L. Gonder** u. **V. Wölfl,** Über induzierte Radioaktivität. Ann. d. Phys. **15**, 615—632, 1904.

**H. N. Mc Coy,** The origin of radium. Chem. News **90**, 199—201, 1904.

## 25. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

**A. Righi,** Di alcuni fenomeni osservati nell' aria ionizzata da corpi radioattivi. Rend. Linc. **13**, 233—240, 1904.

**W. Ramsay,** Änderungen, hervorgerufen durch $\beta$-Strahlen. Brit. Ass. Cambridge 1904; Phys. Ztschr. **5**, 606, 1904.

**W. Ackroyd,** On the bearing of the colour phenomena presented by radium compounds. Brit. Ass. Cambridge 1904; Chem. News **90**, 157, 1904.

**C. J. Salomonsen** et **G. Dreyer,** Des colorations produites par les rayons de Becquerel (application à la Cristallographie; détermination colorimétrique de la radioactivité). Compt. rend. **139**, 533—535, 1904.

**H. J. H. Fenton,** Note on the influence of radium radiations on atmospheric oxidation in presence of iron. Brit. Ass. Cambridge 1904; Chem. News **90**, 168—170, 1904.

**G. Pellini** e **M. Vaccari,** Azioni chimiche del radio. Rend. Linc. **13**, 269 bis 275, 1904.

**H. Kauffmann,** Radiumstrahlen und Benzolderivate. Chem. Ber. **37**, 2946 2948, 1904.

**Th. Tommasina,** Sur la scintillation du sulfure de zinc phosphorescent, en presence du radium revivifiée par les décharges électriques. Arch. de Genève **17**, 108—110, 1904.

**Th. Tommasina,** Sur le dosage de la radioactivité temporaire pour son utilisation thérapeutique. Compt. rend. **139**, 728—729, 1904; Arch. de Genève **18**, 517—519, 1904.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Über die Aufnahme von Radiumemanation durch den menschlichen Körper. Phys. Ztschr. **5,** 729—730, 1904.

**A. Exner,** Zur Kenntnis der biologischen Wirksamkeit der durch den Magneten ablenkbaren und nicht ablenkbaren Radiumstrahlen. Wien. Ber. **113**, 185—188, 1894.

**M. Koernicke,** Über die Wirkung der Röntgen- und Radiumstrahlen auf die Pflanze. Himmel u. Erde **17**, 1—14, 1904.

## 26. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

**Ch. Baskerville,** New radioactive elements. El. World and Eng. **43**, 720, 1904.

**J. Step** u. **F. Becke,** Das Vorkommen des Uranpecherzes zu St. Joachimsthal. Wien. Anz. 1904, 322—324.

**A. H. Phillips,** Radium in an american ore. Proc. Amer. Phil. Soc. **43**, 157 bis 160, 1904.

**C. Liebenow,** Notiz über die Radiummenge der Erde. Phys. Ztschr. **5**, 625 bis 626, 1904.

**R. J. Strutt,** Notes on radioactivity of various materials. Phil. Mag. 8, 618—619, 1904.

**S. Skinner,** Radioactivity and London clay. Nat. **70**, 553, 1904.

**F. Henrich,** Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen und deren Radioaktivität. I. Wien. Anz. 1904, 320—321.

**A. Gockel,** Über die in Thermalquellen enthaltene radioaktive Emanation. Phys. Ztschr. **5**, 594, 1904.

**A. Gockel,** Radioaktive Emanationen in der Atmosphäre. Phys. Ztschr. **5**, 591—594, 1904.

**A. Gockel,** Gaz radioactif dans l'air et le sol. Arch. de Genève **18**, 257 bis 258, 1904.

**J. Elster** u. **H. Geitel,** Sur la radioactivité de l'atmosphère et du sol. Arch. de Genève **17**, 5—22, 1904.

**A. Herrmann** u. **F. Pesendorfer,** Radioaktivität der Karlsbader Thermen. Chem. Zentralbl. **2**, 1187, 1904.

**A. Laborde,** Radioactivité des eaux minérales. Le Radium **1**, 1—6, 1904.

**H. Mache,** Über die Radioaktivität der Gasteiner Thermen. Wien. Anz. 1904, 342—343.

**G. Vicentini,** Studio sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti termali euganee: nota preliminare. Atti di Veneto **5**, **6**, 1903/04.

**E. F. Burton,** A radioactive gas from crude petroleum. Phil. Mag. **8**, 498 bis 508, 1904.

**A. B. Chauveau,** Sur la déperdition de l'électricité dans l'air au voisinage de sources thermales. Compt. rend. **139**, 531—532, 1904.

**Th. Tommasina,** Teneur en propiété radioactive des quelques mineraux d'urane. Arch. de Genève **17**, 335, 1904.

**Th. Tommasina,** Sur la constatation d'une radioactivité propre aux êtres vivants, végétaux et animaux. Arch. de Genève **18**, 519—520, 1904; Compt. rend. **139**, 730—731, 1904.

**Th. Tommasina,** Constatation d'une pyroradioactivité. Arch. de Genève **17**, 589–596, 1904; **18**, 409, 1904.

**G. Martinelli,** Le reazioni con presunta variazione di peso sono accompagnate da fenomeni di radioattività? Rend. Linc. **13**, 217–220, 1904.

**W. A. Davis,** Is selenium radioactive? Nat. **70**, 506, 1904.

**C. Chistoni,** Traccie di radioattività indotta da una fulminazione. N. Cim. 8, 223–226, 1904.

**J. J. Thomson,** Work to determine whether ordinary matter possesses to a small extent the property of radioactivity so strongly shown by radium and polonium. Brit. Ass. Cambridge 1904.

**A. Naccari,** Sulla dispersione della elettricita da metalli diversi. N. Cim. **8**, 28–31, 1904.

**G. Jaffé,** On the conductivity of gases contained in small vessels. Phil. Mag. **8**, 556–567, 1904.

**A. Pochettino** e **A. Sella,** Sulla conductivita dell' aria atmosferica in recipienti chiusi. N. Cim. **8**, 130–140, 1904.

# Berichtigungen.

---

Seite 5, Zeile 16 v. o. Statt „so tritt ein Maximum oder Minimum nicht auf, die Aktivität nimmt von $t = 0$ ständig ab“ ist zu setzen: „so tritt nur ein Maximum, nicht ein Minimum auf“.

Seite 34, Zeile 13 v. o. Statt „untere“ ist zu setzen „obere“.

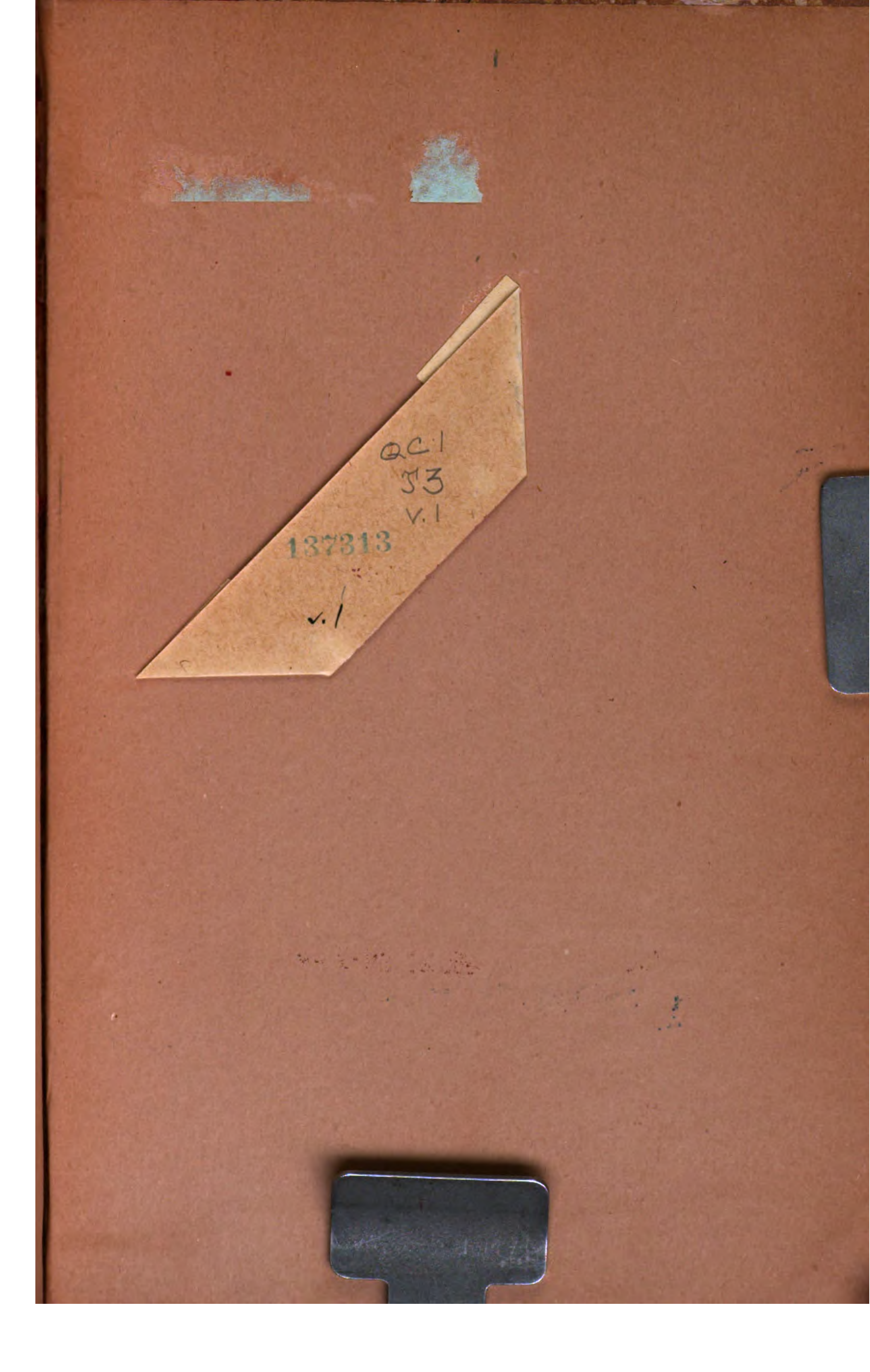
Seite 164. Auf der ganzen Seite ist statt $10^{-7}$ zu setzen $10^{7}$.

Seite 167—169. Es ist überall statt $10^{-7}$ zu setzen $10^{7}$.

Seite 336, Zeile 18 v. o. Statt „E. v. Schweidler, Untersuchungen . .“ ist zu setzen „St. Meyer u. E. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen. II. Die Strahlung des Uran. Wien. Anz. 1904, 254—255“.

# Autoren- und Sachregister.




QC1
J3
V.1
137313
v.1

